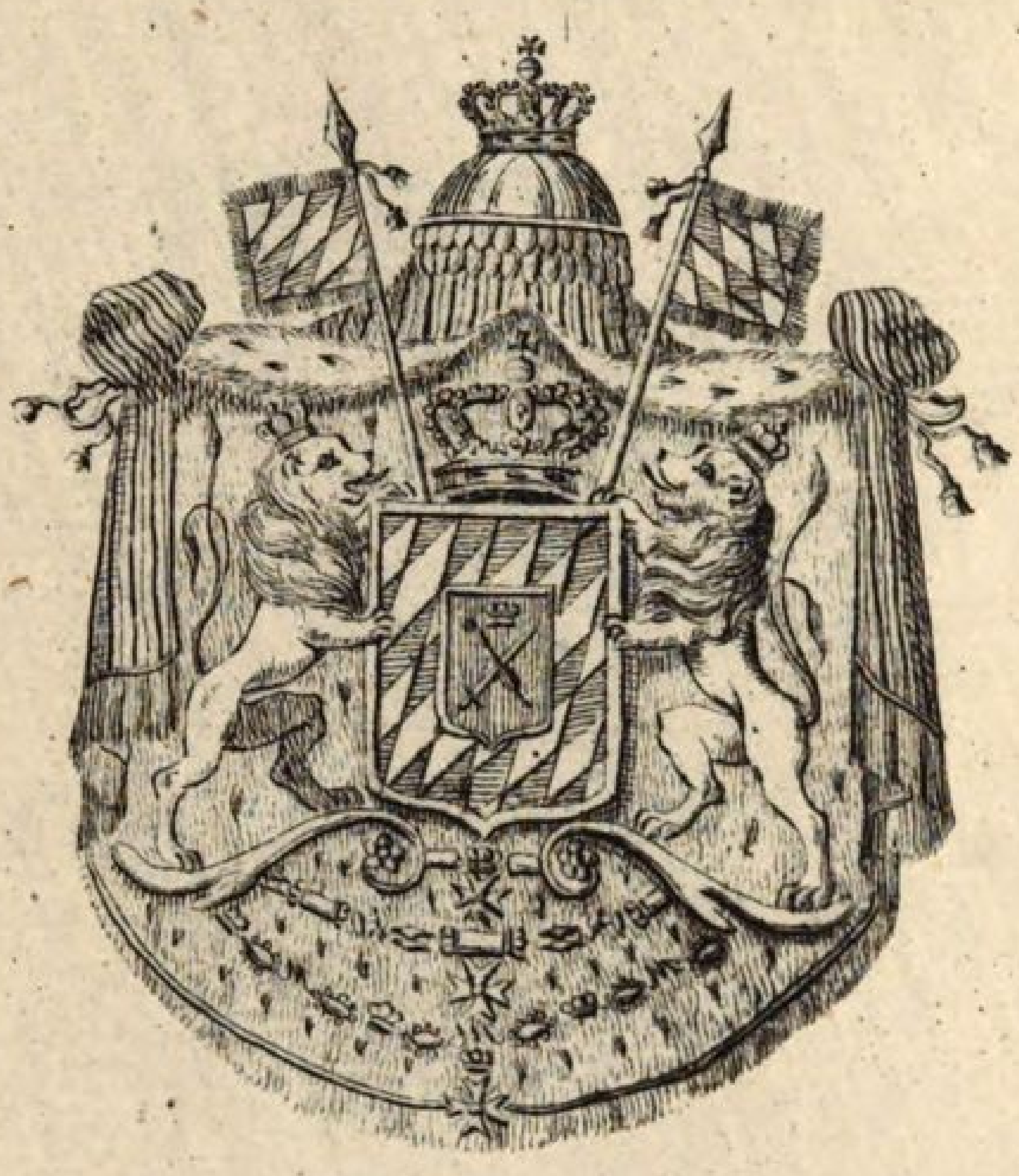
Mat. med.
767 P (3.2

Buchner (J. Andr)



BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

<36613345630019

<36613345630019

Bayer. Staatsbibliothek

Handbuch für Aerzte und Apotheker,

von

Dr. Joh. Andr. Buchner,

Siebente Lieferung.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Grundriß

der

Chemie,

von

Dr. J. Andreas Buchner,

Königl. Rath und Profeſſor der Med. an der Ludw. Max. Univerſität in München, Mitglied mehrerer Akademien und gelehrten Geſellſchaften.

Zweiter Band.

Mit 1 Kupfertafel.

Nürnberg, 1830.

bei Johann Leonhard Schrag.

Vollſtändiger

Inbegriff der Pharmacie

in ihren

Grundlehren und praktiſchen Theilen.

Ein Handbuch

für Aerzte und Apotheker,

von

J. Andreas Buchner,

Doctor d. Phil., Med. und Pharm., ord. öff. Prof. und Vorſtand des pharmaceut. Inſtituts der Ludwig-Maximilians Univerſität in München, Mitglied der K. Bayer. Akad. d. Wiſſenſch., der K. Preuß. Akad. d. nützl. Wiſſenſch. zu Erfurt, der Kaiſerl. Akad. d. Naturforſcher zu Bonn, ſo wie auch der niederrhein. Geſellſch. f. Natur- u. Heilkunde daſelbſt, der medic. bot. Geſellſch. in London, u. d. botaniſchen Geſellſch. in Regensb., des polytechn. Vereins f. d. Königr. Bayern, der Senkenbergiſchen naturforſch. Geſellſch. in Frankf. a. M. u. d. Geſellſch. z. Beförd. d. nützl. Künſte und ihrer Hülfswiſſenſch. daſ., Ehrenmitglied d. naturforſch. Geſellſch. zu Görlitz, d. pharm. Vereine in Bayern, in Baden u. im nördl. Teutſchl. ſo wie auch der pharm. Geſellſchaft zu St. Petersburg ꝛc.

Dritten Theils

Zweiter Band.

Mit 1 Kupfertafel.

Nürnberg, 1830.

bei Johann Leonhard Schrag.

198. D

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Vorrede.

Es ſind vier volle Jahre verfloſſen, ſeitdem ich den erſten Band dieſes Grundriſſes herausgegeben habe. Die Urſache dieſer langen Verzögerung gegenwärtiger Fortſetzung liegt theils in meinen vielen Berufsgeſchäften, welche mir nur wenige Zeit für literäriſche Arbeiten übrig laſſen, theils und vorzüglich aber in dem Umſtande, daß ich durch die Verlegung der Ludwig-Maximilians Univerſität von Landshut nach München im Jahre 1826 auf lange Zeit aller praktiſchen Hülfsmittel beraubt worden bin, welche mir für die Bearbeitung der Chemie unentbehrlich waren. An dieſem neuen Sitze einer friſch und großartig aufblühenden Univerſität wird nämlich die Chemie von fünf verſchiedenen Lehrern praktiſch getrieben und vorgetragen; die allgemeine Chemie von dem königl. Rath u. Prof. Dr. Vogel; die mineralogiſche Chemie von dem königl. Rath und Prof. Dr. Fuchs ſo wie auch vom Prof. Dr. v. Kobell, die techniſche und ökonomiſche Chemie vom königl. Rath und Prof. Dr. Zierl und die mediciniſche Chemie von mir. Die von Landshut hierher gebrachten Einrichtungen des chemiſchen Laboratoriums, welche mir früher zu Gebote geſtanden hatten, mußten alſo vermöge eines königl. Miniſterial-Befehls

vertheilt werden; und ich, als der neue Ankömmling, hatte noch überdieß das Mißgeſchick, ungeachtet wiederholter und dringender Vorſtellungen, nicht wieder zu einem Laboratorium gelangen zu können, weil alle der Univerſität zugewieſenen Lokalitäten entweder ſchon beſetzt oder für meinen Gebrauch ungeeignet waren! Ohne Laboratorium, und nur mit einem Bruchſtücke für die Einrichtung eines ſolchen verſehen, waren meine Kräfte auf lange Zeit gelähmt. Als mir endlich eine Summe von mehr als tauſend Gulden genehmigt wurde, um die an andere Inſtitute abgegebenen chemiſchen Präparate und Geräthſchaften wieder erſetzen zu können, mußte ich mich lange Zeit eben dieſem Geſchäfte widmen. So giengen alſo wenigſtens drei Jahre für die Bearbeitung dieſes Werkes verloren! — Soviel als Entſchuldigung und Rechtfertigung der langen Verzögerung dieſes Bandes, wodurch eine Menge Ergänzungen und Nachträge zum erſten Bande nöthig geworden ſind, die ich hier als Einleitung gebe, und wovon ich wünſche, daß ſie die geneigten Leſer am gehörigen Orte anmerken möchten. Selbſt während des Druckes des gegenwärtigen Bandes hat der Eifer vieler Chemiker noch manches Neue von Wichtigkeit zu Tage gefördert, was neuerdings Zuſätze veranlaßt, die ich hier in möglichſter Kürze nachtragen oder auch nur andeuten will.

Im erſten Bande könnte der Kohlenſtoff mit ſeiner unendlichen Mannigfaltigkeit von Verbindungen, wie ſie die organiſche Natur erzeugt, und wie ſie, was die Natur nicht von ſelbſt darbietet, künſtlich hervorgebracht werden, eine lange Reihe von Zuſätzen und Abänderungen erleiden, wenn hier die neuen Verſuche und Beobachtungen dar-

über, welche ſich faſt mit jedem Tage vermehren, alle zur Sprache gebracht werden ſollten, allein der Zweck des erſten Unterrichtes macht es nicht rathſam ſehr ins Einzelne zu gehen. — Der Graphit verhält ſich nach den Verſuchen von Karſten und Sefſtröm wie reiner Kohlenſtoff, er iſt alſo nicht, wie man bisher geglaubt hat, mit Eiſen chemiſch verbunden, ſondern nur damit vermengt. Unter den indifferenten Kohlenwaſſerſtofforyden iſt der Alkohol hinſichtlich ſeines Verhaltens zu Salzbildern und Säuren durch die Verſuche von Hennel, Serullas, Dumas, Boullay, Duflos u. A. ſo ziemlich ins Reine gebracht. Die Schwefelweinſäure und das Weinöl ſind beſtimmt nichts anders als Verbindungen des Kohlenwaſſerſtoffs (condenſirten Oelgaſes) mit den Elementen der Schwefelſäure. — Das Starkmehl iſt nach Raspails und Guibourts Verſuchen kein homogener Körper; jedes Stärkmehlkorn beſteht aus einem in kaltem Waſſer unauflöslichen häutigen Balg mit einem gummiähnlichen Inhalte. — Ein neues indifferentes Kohlenwaſſerſtofforyd, welches einen Beſtandtheil des Eiweißes in Hühnereiern ausmachen, und keinen Stickſtoff enthalten ſoll, ſich übrigens ſo ziemlich wie thieriſcher Faſerſtoff verhält, wurde von Couerbe unterſucht, und mit dem Namen Oonin bezeichnet.

Die Reihe der aciden Kohlenwaſſerſtofforyde iſt ſeit Kurzem wieder durch mehrſeitige Unterſuchungen erweitert und beſſer begründet worden. Die Oralſäure läßt ſich nach Vauquelin u. Gay-Lussac aus faſt allen übrigen

Pflanzenſtoffen, z. B. aus Holzfaſer, Baumwolle, Pflanzenmark, Zucker, Amylon, Gummi, Weinſteinſäure, Citronenſäure, Bernſteinſäure u. ſ. w. ja ſogar auch aus thieriſchen Körpern, z. B. aus Milchzucker, Harnſäure, Seide erzeugen, wenn man ſie mit Kali röſtet, wobei ſich Kalioxalat erzeugt. — Traubenſäure, mit dieſem Namen wird jetzt die neue von Gay-Lussac im Weinſtein entdeckte und in dieſem Bande (S. 79) bereits angezeigte Säure bezeichnet. — Chinaſäure; ſie wurde von Henry d. J. u. Plisson im reinen Zuſtande als anſehnliche ungefärbte durchſichtige Kryſtalle dargeſtellt, welche mit den Salzbaſen auflösliche kryſtalliſirbare Salze zu bilden geneigt iſt, und aus 34,4320 Proc. Kohlenſtoff, 5,5602 Waſſerſtoff, und 60,0078 Sauerſtoff, oder aus $C^2H^4O^3$ beſteht. — Ameiſenſäure; C. G. Gmelin zeigte, daß ſie aus verſchiedenen Kohlenwaſſerſtoffoxyden, z. B. Zucker, Milchzucker, Stärkmehl, Holzfaſer, Schleimſäure u. d. gl., durch Deſtillation dieſer Körper mit verdünnter Schwefelſäure und Braunſtein dargeſtellt werden könne. Sehr rein erhält man ſie durch Deſtillation von Weingeiſt mit Schwefelſäure und Braunſtein; damit die Ätherbildung möglichſt verhindert werde, muß man den Alkohol im ſehr verdünnten Zuſtande anwenden. — Grünſäure, ſo nennt Runge eine nach ſeiner Angabe im Pflanzenreiche ziemlich allgemein verbreitete Säure, welche man durch Ausziehung der Pflanzenſubſtanz mit Alkohol, Fällung der alkoholiſchen Auflöſung mit Äther, Auflöſung des Niederſchlags im Waſſer, und Fällung mit Bleizucker als Bleiſalz darſtellen kann. Dieſe Säure ſoll das Eigene haben, daß ſie im freien Zuſtande durch desoxydirende Subſtanzen

entfärbt und durch den Sauerſtoff der Luft grün gefärbt wird. Mit Erd- und Metallſalzen bildet ſie gelbe oder grüne Niederſchläge. —

Die Reihe der Kohlenſtickſtoffſäuren iſt durch eine neue Pflanzenſäure bereichert worden, welche Pliſſon in jenem kryſtalliniſchen Körper entdeckt hat, der bisher Aſpargin und Althäin genannt worden iſt. Dieſe neue ſtickſtoffhaltige Pflanzenſäure, welche Aſpartſäure oder Spargelſäure genannt wird, iſt bereits in dieſem Bande S. 131 vorläufig angezeigt worden; ſeitdem hat Pliſſon mehrere Verſuche darüber bekannt gemacht. Man erhält dieſe Säure aus der wäſſerigen Auflöſung des Aſpargins durch Behandlung mit Bleioxyd-Hydrat, wobei ſich unauflösliches aſpartſaures Bleioxyd bildet, welches mittelſt Schwefelwaſſerſtoff zerlegt werden kann. Die Aſpartſäure iſt in Waſſer wenig löslich, und ſcheidet ſich als glänzendes kryſtalliniſches Pulver aus, welches ein ſpec. Gewicht von 1,873 beſitzt, und unter dem Mikroſcope länglich vierſeitige, durchſichtige, ungefärbte Prismen darſtellt. Sie hat einen anfangs ſäuerlichen hintenher ſpecifiſchen Geſchmack; röthet das Lakmus und fodert bei + 8,5 C 132 Theile Waſſer zur Auflöſung, in der Wärme iſt ſie leichter auflöslich. Durch Deſtillation liefert ſie Ammoniak und Blauſäure. Die wäſſerige Auflöſung der Aſpartſäure präcipitirt nicht die Salze von Baryt, Kalk, Magneſia, Mangan, Zink, Eiſen, Kupfer, Blei, Queckſilber, Silber und Antimon. Das Seifenwaſſer wird aber davon getrübt; auch iſt ſie im Stande kohlenſaure Alkalien zu zerſetzen; die aſpartſauren Alkalien be-

ſitzen einen fleiſchbrühähnlichen Geſchmack. — Die Verbindung des Kyans mit 1 Äq. Sauerſtoff, welche wir (Bd. I. S. 549) Kyanſäure genannt haben, wollen wir nun kyanichte Säure nennen, weil Serullas eine andere Kyanſäure entdeckt hat, welche auf 1 Äq. Kyan 2 Äq. Sauerſtoff enthält. Er erhielt ſie, indem er Kyanchlorid mit vielem kochenden Waſſer behandelte, wobei durch Waſſerzerlegung dieſe neue Kyanſäure nebſt Hydrochlorſäure erzeugt wurde. Durch Concentration der Flüſſigkeit wurde der größte Theil der Hydrochlorſäure fortgetrieben, und die Kyanſäure durchs Abkühlen kryſtalliſirt. Sie ſchießt in farbeloſen rhombiſchen Kryſtallen an, hat einen ſchwachen Geſchmack, und fodert zur Verflüchtigung eine höhere Temperatur als das Queckſilber. Die Salpeterſäure und conc. Schwefelſäure wirken nicht zerſetzend darauf; die Lakmus-Tinctur wird davon ſtark geröthet; mit Kalium erzeugt ſie Kaliumkyanür und Kaliumoxyd (Kali); mit Salzbaſen bildet ſie kryſtalliſirbare Salze, wovon keines die Eigenſchaft zu detonniren beſitzt; die Verbindung mit Ammoniak iſt weſentlich vom Harnſtoffe verſchieden, während die kyanichte Säure nach Wöhlers Entdeckung mit Ammoniak ein Salz bildet, welches mit dem Harnſtoffe identiſch iſt. — Die ſogenannte roſige Säure (Bd. I. S. 577) iſt aus dem Syſteme zu ſtreichen, denn nach Frommherz und Gugert verhält ſie ſich wie ein Gemenge von harnſaurem Natron mit einem neutralen rothen Extractivſtoffe. — Auch die von Liebig ſogenannte Kohlenſtickſtoffſäure, welche ich in dieſem Bande S. 93 Indigbitterſäure zu nennen vorgeſchlagen habe, wird wieder wegzuſtreichen ſeyn, weil

Wöhler gefunden hat, daß ſie ſich wie eine ſalpeterſaure Verbindung verhält, wovon ich mich ebenfalls durch einen Verſuch überzeugt habe.

Die Reihe der Kohlenwaſſerſtoff-Baſen, nämlich die der Alkaloide und Subalkaloide mehrt ſich faſt mit jedem Tage und es wäre einmal Zeit, dieſelben durch genaue vergleichende Verſuche zu ſichten und in ihren Charakteren feſter zu ſtellen als es bisher geſchehen iſt. Seit kurzem hat Leverköhn in einer neuen Chinarinde von Cuſco ein Alkaloid entdeckt, welches ſich dadurch auszeichnet, daß es mit Schwefelſäure ein gallertähnliches Salz bildet. Pelletier hat daſſelbe gefunden. — In der Cainca-Wurzel von einer Richardsonia fanden Brandes und Caventou ein dem Emetin ähnliches Alkaloid, welches Cainin genannt wird. — In der Sanguinaria canadensis fand Dona ein kryſtalliſirbares Sanguinarin; Righini fand im Eupatorium cannabinum ein Eupatorin. — Im Hyssopus officinalis fand Herberger ein Hyſſopin u. ſ. w. — Soviel in Beziehung auf den erſten Band.

Im gegenwärtigen zweiten Bande S. 336 iſt folgendes einzuſchalten: Thorium (To=744,9) Schon in den Jahren 1814 und 1815 hatte Berzelius geglaubt, in einem in der Nähe von Fahlun vorkommenden Mineral eine neue Erde entdeckt zu haben, welche er nach der alten Scandinaviſchen Gottheit Thor, Thorerde nannte. Späterhin überzeugte er ſich aber, daß dieſe erdige Subſtanz, welche mit der Zirkonerde viele Ähnlichkeit hatte, ſich wie ba-

ſiſch phosphorſaure Yttererde verhielt. Im Jahre 1829 unterſuchte Berzelius ein anderes erdiges Mineral von einer Inſel in der Nähe von Brevig in Norwegen, welches dem Gadolinite im Äußern ähnlich iſt, nämlich ebenfalls nur derb vorkömmt, eine ſchwarze Farbe und ein beträchtliches ſpecifiſches Gewicht von 4,630 beſitzt; allein ſtatt Yttererde eine andere der Zirkonerde ſehr ähnliche erdige Subſtanz an Kieſelerde und Waſſer gebunden enthält. Berzelius nannte dieſes Mineral Thorit, die darin enthaltene neue Erde Thorerde und das Radical derſelben Thorium. Als dieſes Mineral mit Salzſäure behandelt wurde, löſte ſich die Thorerde nebſt geringen Antheilen von Kalk, Magneſia, Eiſenoxyd, Manganoxyd, Uranoxyd ꝛc. auf, und die Kieſelerde blieb als eine Gallerte zurück. Aus der ſalzſ. Auflöſung wurde die Thorerde mittelſt ätzend. Ammoniak präcipitirt; da ſie noch Metalloxyde enthielt, wurde ſie neuerdings in Salzſäure gelöſt, und die Solution mit Schwefelwaſſerſtoffgas behandelt, hierauf filtrirt, abgedampft, dann nochmals in Waſſer aufgelöſt, mit ätzend. Kali im Überſchuſſe gefällt, und damit gekocht um die vorhandene Alaunerde aufzulöſen. Als Berzelius dieſe zum zweitenmale gefällte Thorerde wieder in Salzſäure auflöſte, die Löſung mit ätz. Ammoniak neutraliſirte und hierauf ſchwefelſaures Kali darin auflöſte, bildete ſich ein weißer feinpulveriger Niederſchlag, welcher ein ſchwerauflösliches ſchwefelſaures Thorkali war, und in kochendem Waſſer aufgelöſt werden konnte, um daraus die Thorerde mittelſt ätz. Kali neuerdings zu fällen. Das Radical derſelben wurde aus dem Thoriumchlorid nach der beim Aluminum (S. 305) angegebenen Methode dargeſtellt.

Das Thorium iſt eiſengrau, metalliſch glänzend wie das Alumium; vom Waſſer wird es nicht oxydirt; wenn man es aber an der Luft erhitzt, ſo verbrennt es mit auſſerordentlichem Glanze zur Thorerde indem ſich 744,9 Thorium mit 100 Sauerſtoff verbinden.

Die Thorerde iſt weiß, und unter den Erden die ſchwerſte, indem ſie ein ſpecifiſches Gewicht von 9,402 beſitzt. Vor dem Löthrohre iſt ſie, wie die übrigen Erden, unſchmelzbar; vom ſchmelzenden Borax wird ſie nur träge aufgelöſt; eben ſo vom Phosphorſalze. Das geſchmolzene kohlenſaure Natron wirkt nicht darauf. Überhaupt hat die Thorerde das mit der Zirkon- und Yttererde gemein, daß ſie in den ätzenden Alkalien unauflöslich iſt. Wenn man ſie aber im friſchpräcipitirten Zuſtande mit kohlenſauren Alkalien behandelt, ſo löſt ſie ſich darin auf, indem ſich Doppelſalze bilden. Im geglühten waſſerfreien Zuſtande wird ſie weder von den Alkalien noch von den verdünnten Säuren angegriffen; nur die erhitzte conc. Schwefelſäure iſt im Stande ſie aufzulöſen. Als Hydrat aber verbindet ſie ſich auch mit andern Säuren ſehr leicht. Mit Schwefelſäure, Salpeterſäure, Eſſigſäure, Ameiſenſäure, Salzſäure und Hydrobromſäure bildet ſie auflösliche Salze, welche einen zuſammenziehenden Geſchmack beſitzen. Das Sulfat ſchießt in octaedriſchen Kryſtallen an, welche ſich langſam im Waſſer löſen. Mit ſchwefelſaurem Kali bildet es ein in vierſeitigen rechtwinklichen Prismen kryſtalliſirbares und in kaltem Waſſer ſehr ſchwer auflösliches Salz. Die eſſigſaure Thorerde hat das ausgezeichnete, daß dieſes Salz beim Abdampfen un-

auflöslich wird. Mit Phosphorſäure, Boraxſäure, Kohlenſäure, Oxalſäure und Bernſteinſäure bildet die Thorerde unauflösliche Salze; das Phosphat, Borat und Oxalat ſind ſelbſt bei einem Säure-Überſchuß unauflöslich. Auch das oxalſaure Thorkali gehört zu den in Waſſer und Säuren unauflöslichen Salzen. Das Arſeniat, Chromat, Molybdat und Wolframat der Thorerde ſind gleichfalls im Waſſer unauflöslich. Die auflöslichen thorerdigen Salze werden auch vom Kalium-Eiſenkyanid weiß niedergeſchlagen, wenn keine freie Säure vorhanden iſt, worin ſich der Niederſchlag auflöſt. Alkalien ſcheiden daraus Thorerde-Hydrat ab.

Bei dem Titan (S. 343) iſt zu bemerken, daß das Gewicht eines Äquivalents dieſes Metalls nach den neueſten Verſuchen von H. Roſe nur 303,686 iſt, und daß die Titanſäure 40,12 Proc. Sauerſtoff, und das Titanchlorid 75,46 Chlor enthält.

Verſchiedene andere Gegenſtände, beſonders die zuſammengeſetzten Körper der unorganiſchen wie der organiſchen Natur, welche bisher gar nicht oder gleichſam nur im Vorbeigehen zur Sprache gekommen ſind, werden in dem analytiſchen Theile dieſes Lehrbuches, bei deſſen nun zunächſt folgenden Vollendung ich nicht mehr unterbrochen zu werden hoffe, ihre Stelle finden. So werden auch diejenigen Präparate, welche Gegenſtand der praktiſchen Pharmacie ſind, und die in dieſem Grundriſſe nur ganz kurz und für den praktiſchen Apotheker ungenügend abgehandelt wurden, in dem treffenden Theile der ſpeciellen Pharmacie ausführlicher erörtert werden.

Der aufmerkſame Kenner wird auch in dieſem zweiten Bande eine nicht unbedeutende Zahl von Thatſachen finden, die als Reſultate meiner nun wieder beinahe täglichen chemiſchen Arbeiten erſcheinen; ich halte es für überflüſſig dieſelben hier beſonders bemerklich zu machen. Es verſteht ſich aber auch von ſelbſt, daß in einem Compendium nicht alles neu und originell ſeyn kann, und daß nicht alle von andern herrührenden Angaben, die als wahr angenommen werden mußten, von mir auch praktiſch geprüft werden konnten, dazu würde ein Menſchenleben unzureichend ſeyn. Der ſtrenge Kritiker wird bei Vergleichung dieſes zweiten mit dem erſten Bande hin und wieder jene Gleichmäßigkeit vermiſſen, welche möglich geweſen wäre, wenn beide Bände zugleich, oder raſch hintereinander hätten erſcheinen können; ſo z. B. ſind die ſogenannten unvollkommenen Säuren im erſten Bande mit der Endſylbe „ige" und im zweiten mit „ichte" bezeichnet. Ich habe dieſe kleine Abänderung nach dem Beiſpiele ausgezeichneter Chemiker vorgenommen, weil ich glaube, daß damit der Unterſchied ſchärfer bezeichnet werden könne. Dergleichen Ungleichheiten haben zum Theil ihren Grund in den Fortſchritten der Wiſſenſchaft, zum Theil aber auch in der Entfernung des Druckorts; ſo z. B. ſind manche Eigennamen von Perſonen bald mit Deutſchen und bald wieder mit Lateiniſchen Lettern gedruckt; dieſes hat ſeinen Grund in Folgendem: Wir Teutſche lieben es, Franzöſiſche Namen ſo auszuſprechen, wie ſie von den Franzoſen, und Engliſche wie ſie von Engländern ſelbſt ausgeſprochen werden; daher habe ich mir zum Grundſatz ge-

macht, die Namen ausländiſcher Chemiker, vorzüg-lich diejenigen, welche nicht Teutſch ausgeſprochen zu werden pflegen, mit Lateiniſchen Buchſtaben zu ſchreiben, um ſie dadurch kenntlich zu machen; allein der Setzer hat dieſes nicht ſo genau genommen als ich es gewünſcht hatte, und ſehr häufig die von mir mit Lateiniſchen Buchſtaben geſchriebenen Namen mit Teutſchen Lettern geſetzt. Im zweiten Bande hätte ich zwar dieſem Übelſtande abhelfen können, weil der verehrliche Herr Verleger den Aufwand an Zeit und Geld daran gewendet hat, mir die Reviſion der Druckbogen von Nürnberg nach München zu ſenden, um die vielen und ſinnſtörenden Druckfeh-ler zu vermeiden, welche leider den erſten Band verunſtalten, bei dem ich die Reviſion des Druckes nicht ſelbſt beſorgen konnte; allein ich wollte die ein-mal richtig, jedoch mit Teutſchen Lettern gedruckten Namen der Franzoſen und Engländer nicht wieder abändern weil ich dadurch neue Druckfehler zu ver-anlaſſen beſorgte.

Noch iſt mir übrig für die gute Aufnahme, welche der erſte Band dieſes Grundriſſes gefun-den hat, ſo wie auch für einige belehrende Winke hier öffentlich meinen Dank abzuſtatten. Von drei Seiten wurde getadelt, daß ich (§. 1.) die Che-mie Wiſſenſchaft vom Weſen der natür-lichen Dinge nenne; man gieng nämlich von der Meinung aus, das Weſen der Dinge ſey uner-forſchbar, könne mithin kein Gegenſtand der Chemie ſeyn. Man hat alſo das Wort in einer andern Bedeutung genommen, als ich es genommen wiſſen will, wahrſcheinlich weil man die weitere Erklärung

welche ich der Begriffs-Beſtimmung angehängt habe, mißverſtanden oder nicht gehörig gewürdiget hat. Ich erklärte nämlich, daß ich nur das erforſchbare Weſen, welches in den Elementen, in der innern Conſtitution der Körper liegt, verſtanden haben will, und erkläre hier ſo deutlich, und ausführlich als es mir möglich iſt, daß ich das Wort „Weſen" in dem Sinne verſtehe wie es Adelung *) nimmt, wenn er ſagt: „das Weſen eines Dinges iſt das, was es von allen andern unterſcheidet, was es zu dem macht, was es eigenthümlich iſt, was in allen Fällen und unter allen Veränderungen bei demſelben angetroffen wird, im Gegenſatze des Zufälligen; „die wahre wirkliche Beſchaffenheit eines Dinges im Gegenſatze des Scheines." Wenn wir z. B. ein glasartigglänzendes, durchſichtiges, ungefärbtes Prisma von beträchtlicher Härte und etwa 2,600 ſpecifiſches Gewicht vor uns haben, ſo iſt es klar, daß das Weſen dieſes Körpers weder in der prismatiſchen Geſtalt, noch in der Härte, Schwere, Ungefärbtheit u. ſ. w., ſondern in etwas anderm liegt, was daſſelbe bleibt, wir mögen das Prisma zu einem Würfel ſchleifen, oder zu Pulver zerſtoßen oder farbig anſtreichen ꝛc. und was wir die innere oder chemiſche Natur des Körpers nennen, es mag derſelbe chemiſch einfach oder zerlegbar ſeyn. Um alſo in der Folge weniger mißverſtanden zu werden, will ich meine Begriffs-Beſtimmung, welche unabänder-

---

*) In ſeinem grammatiſch-kritiſchen Wörterbuche, 2te Aufl. Man vergleiche auch Campe's Wörterbuch der deutſchen Sprache.

lich dieſelbe bleibt, durch folgende Worte noch deutlicher auszudrücken ſuchen:

Chemie iſt die Wiſſenſchaft von dem erforſchbaren innern Weſen der materiellen Dinge.

Es wäre ſchlimm, wenn — wie Einige aus mißverſtandenen oder übel angewendeten philoſophiſchen Lehrſätzen glauben — die Einſicht in das, was wir Weſen einer Sache nennen, auſſerhalb der Grenzen des menſchlichen Verſtandes läge, wie ſtände es dann mit all unſerm Schulweſen, Rechnungsweſen und Maſchinenweſen? Wie ſtände es um das Bauweſen, Medicinalweſen und Apothekerweſen? Es kann bei allen dieſen Weſen eben ſo wenig, wie bei jenen, welche Gegenſtand der Naturforſchung ſind, die Rede davon ſeyn, irgend ein überſinnliches Weſen, z. B. der Seele, der Gottheit, erforſchen zu wollen.

Einer Recenſion in der Jenaiſchen Literatur-Zeitung v. Jahr 1827. Nro. 112, deren Verfaſſer mir wohl bekannt iſt, würde ich hier nicht erwähnen, wenn nicht Wahrheitsliebe und Beſcheidenheit dazu auffoderten, etwas zu berichtigen, was mir eine höhere Ehre zuzueignen ſcheint, als ich wirklich verdiene. Der geehrte Herr Recenſent ſagt nämlich, „daß ſich der Verfaſſer (des gegenwärtigen Grundriſſes) aus der einfachen Schule der Pharmacie durch eigne Kräfte bis zum Univerſitäts Profeſſor glücklich hinaufgeſchwungen hat.“ Die höchſt

ehrenvolle Äuſſerung könnte leicht ſo ausgelegt werden, als gehörte ich in die Reihe jener berühmten Autodidacten z. B. eines Franklin, Herſchel, Frauenhofer, Caſp. Neumann, Scheele, Wiegleb, Weſtrumb, Göttling, Gren, Davy, Vauquelin u. ſ. w., welche ohne Unterricht in ſogenannten gelehrten Schulen ihre Selbſtlehrer waren, und im ſtrengſten Sinne aus eigenen Kräften ſich geſchwungen haben. Ich könnte wahrhaft ſtolz darauf ſeyn, wenn dieß auch von mir geſagt werden dürfte; aber leider! muß ich geſtehen, daß ich in meiner Jugend den ganz gemein und viel betretenen bequemen Weg der Schulen durchgewandert bin, und ſomit einen großen Theil meiner Bildung hochverehrten Lehrern zu verdanken habe, indem ich im Jahre 1796 aus der lateiniſchen Vorbereitungs-Schule tretend in einem Zeitraume von 5 Jahren alle Klaſſen des Gymnaſiums durchgewandert, endlich in den Jahren 1802 und 1803 am Lyceum zu München philoſophiſche Collegien, Logik, Metaphyſik, Phyſik, Chemie und Naturgeſchichte gehört hatte, als ich in einem Alter von 20 Jahren aus eigener wohlüberlegten Wahl und durch den gründlichen Unterricht, den ich meinem geliebten Freunde und Schwager Hrn. Apotheker Oſtermayer in München verdanke, die bereits auf dem Lyceum mir angeeigneten naturwiſſenſchaftlichen Vorkenntniſſe auf praktiſche Pharmacie anzuwenden anfieng, und in den Jahren 1805 und 1806 im Inſtitute meines gleichfalls hochverehrten Lehrers und Freundes Hrn. Hofr. Trommsdorff in Erfurt noch mehr begründete und erweiterte. — Ich würde von allen dieſem hier keine Erwähnung gethan haben, wenn ich ge-

neigt wäre mit einer Ehre zu prangen, die ich nicht verdiene; ſo aber iſt es mir eine angenehme Gelegenheit den genannten hochverdienten Lehrern jetzt noch meinen innigſten Dank öffentlich ausdrücken zu können.

München, den 10. Januar 1830.

Der Verfaſſer.

Syſtematiſches Inhalts-Verzeichniß des zweiten Bandes.

Einleitung.

Zuſätze zum erſten Bande . . . . 1—138

Dritter Abſchnitt (Fortſetzung)

Metalloide der Alkalien.

Ammonium und Ammoniak §. 184 . . . 139
Ammoniakſalze §. 185. . . . 140
Ammonium-, Schwefel-, Selen- und Phosphor-Verbindungen §. 186. 150

Kalium §. 187 152
Kali §. 188 161
Kaliſalze §. 189. 166
Kalium-, Schwefel-, Selen- und Phosphor-Verbindungen §. 190. 192

Natrium §. 191. 196
Natron §. 192. 197
Natronſalze §. 193. 198
Natrium-, Schwefel-, Selen- und Phosphor-Verbindungen §. 194. . . 217

Lithium §. 195. 217
Lithion §. 196. 218
Lithionſalze §. 197. 221
Schwefellithium §. 198. 223

Metalloide der alkaliſchen Erden.

Baryum §. 199. 224
Baryt §. 200. 226
Barytſalze §. 201 231
Schwefelbaryum §. 202. . . . 240

S.

Strontium §. 203. 241
Strontian §. 204 242
Strontianſalze §. 205. 243
Schwefelſtrontium §. 206. . . 245
Calcium §. 207. 246
Kalk §. 208 246
Kalkſalze §. 209. 250
Schwefelcalcium, Selencalcium, Phosphor-Calcium §. 210. 269
Magneſium §. 211 271
Magneſia §. 212. 273
Magneſiaſalze §. 213. . . . 275
Schwefelmagneſium §. 214 . . 285

Grundlagen der Erden.

Allgemeine Vorbemerkung §. 211 . . 287
Silicium §. 216 287
Kieſelerde §. 217. 291
Silicate §. 218. 295
Nichtoxydirte Silicium-Verbindungen §. 219. 302
Alumium §. 220. 304
Alaunerde §. 221. 307
Aluminate §. 222. 310
Alaunerdige Salze §. 223 . . . 312
Nichtoxydirte Alumium-Verbindungen §. 224. 323
Beryllium §. 225 324
Beryllerde §. 226. 325
Beryllerdige Salze §. 227. . . . 327
Zirkonium §. 228. 328
Zirkonerde §. 229. 329
Zirkonerdige Salze §. 230. . . . 331
Yttrium §. 231. 332
Yttererde §. 232. 333
Yttererdige Salze §. 233. . . . 335

S.

Metalle.

Allgemeine Vorbemerkung §. 234 . . 337

1. Elektronegative ſchwerdesoxydirbare ſpröde Metalle.

Tantal §. 235. 339
Tantalſäure §. 236. 341
Titan §. 237. 343
Titanſäure §. 238. 345
Wolfram §. 239. 348
Wolframſäure §. 240. 350
Molybdän §. 241 352
Molybdänoxydul, Molybdänoxyd und Molybdänſäure §§. 242—244. . 355
Chrom §. 245. 361
Chromoxydul, Chromoxyd und Chromſäure §§. 246—248. 365

2. Elektronegative leichtdesoxydirbare ſpröde Metalle.

Osmium §. 249. 373
Arſenik §. 250. 377
Arſenichte Säure u. Arſenikſäure §§. 251 u. 252 385
Schwefelarſenik §§. 253—255 . . 394
Antimon §. 256. 403
Antimonoxyd, Antimonichte Säure, Antimonſäure §§. 257—259 . . . 413
Antimonchlorid §. 260. . . . 424
Schwefelantimon §. 261. . . . 426
Tellur §. 262. 434

3. Elektropoſitive, ſchwerdesoxydirbare ſpröde Metalle.

Mangan §. 263 440
Manganoxydul, Manganſalze; Mangan-Hyperoxyd; Manganſäure §§. 264—266. 446
Cerium §. 267. 456
Uran §. 268. 463

S.

4. Elektropoſitives ſchweroxydirbares dehnbares Metall.

Eiſen §. 269. 472

Eiſenoxydul, Eiſenoxydoxydul, Eiſenoxyd und Salze §§. 270—272. . . . 491

Eiſenchlorür u. Chlorid §§. 273—274 . 512

Eiſenjodür und Jodid §§. 275. . . 516

Schwefeleiſen §. 256. . . . 517

Kohleneiſen und Kohlenſtickſtoff-Eiſen §§. 277—278. 523

5. Elektropoſitive, leichtdesoxydirbare ſpröde Metalle.

Kobalt §. 279. 532

Wismuth §. 280. 543

6. Elektropoſitive leichtdesoxydirbare dehnbare Metalle.

Zink §. 281. 551

Kadmium §. 282. 562

Zinn §. 283. 567

Blei §. 284. 583

Bleioxyd und Bleiſalze §. 285 . . 596

Kupfer §. 286. 615

Kupferoxydul, Kupferoxyd u. Salze §§. 287—288. 630

Nickel §. 289. 649

Queckſilber §. 290. 663

Queckſilberoxydul, Queckſilberoxyd u. Queckſilberſalze §§. 291—292. . . 683

7. Edle, an der Luft nicht oxydirbare Metalle.

Silber §. 293. 701

Silberoxyd und Silberſalze §. 294. . 713

Gold §. 295. 725

Platin §. 296. 741

Palladium §. 297. 763

Rhodium §. 298. 767

Iridium §. 299. 771

Pluran, Ruthenium, Polin §. 200. . 776

Schluß des ſynthetiſchen Theils.

Einleitung
zum zweiten Bande.

Seit dem Jahre 1826, als der erſte Band dieſes Grundriſſes erſchienen iſt, hat die Chemie ſo große Fortſchritte gemacht und einige ſo wichtige Veränderungen erhalten, daß es nöthig iſt, in Beziehung auf das bisher Vorgetragene einige Zuſätze und Abänderungen vorausgehen zu laſſen, bevor wir auf die Metalloide und Metalle übergehen, welche im ſynthetiſchen Theile noch abzuhandeln übrig ſind. Wir wollen dieſe Zuſätze in folgende Abtheilungen bringen, und zugleich die Seiten des erſten Bandes, auf welchen etwas zuzuſetzen oder abzuändern iſt, bemerken; damit Diejenigen, welche die Chemie nach dieſem Grundriſſe ſtudiren wollen, daß Nöthige am gehörigen Orte ſogleich anmerken können.

Allgemeine Chemie.

Seite 100. Die Zahl der Ametalle iſt nun außer den permanent elaſtiſchen (Sauerſtoff, Waſſerſtoff und Stickſtoff) 9; denn zwiſchen Chlor und Jod muß Brom eingereihet werden, welches im Jahre 1826 von Balard im Meerwaſſer, und bald nachher von verſchiedenen andern Chemikern auch in vielen Salzſoolen und Mineralwäſſern, und zwar überall in ſalzigen Verbindungen gefunden worden iſt. Dieſes Brom hat in ſeinen Eigenſchaften und Verbindungen die größte Ähnlichkeit mit

dem Chlor; daher muß es auch Seite 98 (in der letzten Zeile) unter diejenigen Elemente geſetzt werden, welche ſich durch Auflöslichkeit im Waſſer auszeichnen. Es unterſcheidet ſich unter andern vom Chlor dadurch, daß es eine dunkelrothe Farbe beſitzt.

S. 116. Da nun durch die Entdeckung des Broms die Zahl der Ametalle auf 12 geſtiegen iſt, ſo beträgt die Summe der jetzt bekannten wägbaren Elemente 52.

S. 118. (Zeile 2 v. u.) Der Name Brom wurde aus βρωμος (Geſtank) gebildet, weil die Subſtanz, welche damit bezeichnet wird, einen ſehr unangenehmen erſtickenden Geruch, ähnlich dem Chlor, beſitzt.

S. 121. u. 126. Was die Bezeichnung des elektronegativen Beſtandtheils bei primären Verbindungen betrifft, ſo pflegen die meiſten teutſchen Chemiker die Endſylben ul und id nur auf die Sauerſtoff-Verbindungen zu beſchränken, z. B. Eiſenoxydul und Eiſenoxyd. Bei nicht oxydirten Verbindungen drückt man den elektronegativen Beſtandtheil gewöhnlich mit der Endſylbe ür aus, z. B. Eiſenchlorür. Einige beſchränken aber dieſe Endſylbe ür nur auf die niedrigere Verbindungsſtufe und bezeichnen die höhere überhaupt mit id, z. B. Eiſenchlorür und Eiſenchlorid; andere hingegen nennen den elektronegativen Beſtandtheil (mit Ausnahme der Sauerſtoff-Verbindungen vor dem elektroſitiven und ſagen alſo z. B. Chloreiſen, Bromeiſen, Schwefeleiſen u. ſ. w.

Wir wollen, Berzelius folgend, in der Regel die Verbindungen mit dem Minimum des elektronegativen Beſtandtheils mit der Endung ür und die mit dem Maximum mit id ausdrücken, aber auch mitunter des Wohllautes und der Kürze wegen den elektronegativen Beſtandtheil voraus- nennen.

S. 128 (Z. 5.) Was die Chemiker unter Salz verſtehen, iſt jetzt wieder etwas ſchwankend geworden; denn

man konnte den Begriff von *Salz* nur ſo lange auf die Verbindungen von Säuren mit Salzbaſen beſchränken, als man die Chlorverbindungen für ſalzſaure Salze, alſo z. B. das Kochſalz für ein ſalzſaures Natron hielt. Allein gegenwärtig ſind mehrere der vorzüglichſten Chemiker der Meinung, die ſogenannten ſalzſauren Salze ſeyen nichts anderes, als Verbindungen des *Chlors* mit brennbaren Elementen, das Kochſalz alſo kein hydrochlorſaures Natriumoxyd, ſondern ein Natriumchlorid. Daſſelbe gilt auch von den Verbindungeu des *Broms*, *Jods* und *Fluors*. Dieſe Elemente ſind ohne Mithülfe des Sauerſtoffes im Stande mit den Metalloiden und Metallen neutrale größtentheils im Waſſer auflösliche Verbindungen einzugehen, welche man *Salze* nennt. Die übrigen Ametalle *) hingegen und ſelbſt einige Metalle, nämlich *Stickſtoff*, *Schwefel*, *Selen*, *Phosphor*, *Boron*, *Kohlenſtoff* und *Silicium*, ſo wie auch *Arſenik*, *Chrom*, *Molybdän*, *Wolfram* und einige andere Metalle können mit den elektropoſitiven Elementen, nämlich mit den Grundlagen der Alkalien und alkaliſchen Erden, ſo wie auch mit den Metallen nur unter Mitwirkung des *Sauerſtoffes* ſolche Verbindungen eingehen, welche man *Salze* nennt. Wir unterſcheiden daher mit *Berzelius*:

1) *Sauerſtoffſalze*, d. h. Verbindungen des *Sauerſtoffs* mit elektropoſitiven und elektronegativen Elementen zugleich, oder mit andern Worten Verbindungen der Säuren mit Salzbaſen.

2) *Haloidſalze*, d. h. Verbindungen des *Chlors*, *Broms*, *Jods* und *Fluors* (welche *Berzelius* Salz-

---

*) Es iſt hier zu bemerken, daß dieſe nicht metalliſchen Elemente von *Berzelius* Metalloide genannt werden, und daß dieſer Chemiker die Grundlagen der Alkalien und Erden, welche die meiſten übrigen Chemiker Metalloide zu nennen pflegen, den Metallen beizählt. Dieſer Unterſchied im Gebrauche des Wortes Metalloid iſt zu wiſſen nöthig, um Verwechſelungen zu vermeiden.

bilder, Halogenia, nennt), mit einem oder mehrern elektropoſitiven Elementen (Metalloiden und Metallen).

Da die Metalloide und Metalle auch mit Schwefel analoge Verbindungen eingehen, wie mit Sauerſtoff, ſo unterſcheidet Berzelius noch

3) Schwefelſalze, d. h. Verbindungen eines elektropoſitiven Schwefelmetalloids mit einem elektronegativen Schwefelmetalle, z. B. des Schwefelkaliums mit Schwefelarſenik. Was hier von den Schwefelverbindungen geſagt iſt, gilt auch von den Verbindungen des Selens, Arſeniks, Tellurs, Antimons u. ſ. w.

Die Salzbilder (Halogenia) haben noch das mit einander gemein, daß ſie mit Waſſerſtoff ſehr kräftige Säuren bilden, nämlich die Hydrochlorſäure, Hydrobromſäure, Hydrojodſäure und Hydrofluorſäure. Es wird nun von Berzelius und mehrern andern Chemikern mit größter Wahrſcheinlichkeit angenommen, daß dieſe Säuren, welche man Hydracide nennen könnte, ſobald ſie mit einem Alkali oder Metalloxyde in Berührung kommen, ihren Waſſerſtoff an den Sauerſtoff der Salzbaſis abgeben und ſo Waſſer und ein Haloidſalz erzeugen. Dieſer Anſicht wollen wir nun ebenfalls folgen, weil ſie die wahrſcheinlichere iſt.

Nicht nur die Sauerſtoffſalze, ſondern auch mehrere Haloidſalze ſind im Stande, ſich entweder mit Säure oder baſiſchem Oxyd im Überſchuß zu verbinden und ſo ſaure und baſiſche Salze zu bilden. Auch giebt es nicht nur Sauerſtoffſalze mit mehr als einer Salzbaſis, ſondern auch Haloidſalze aus drei und mehrern Beſtandtheilen zuſammengeſetzt; endlich können auch Verbindungen aus Haloidſalzen und Sauerſtoffſalzen beſtehen; überhaupt ſind die bekannten und möglichen Verbindungen, welche man zu den Salzen rechnet, ungemein zahlreich und verſchiedenartig zuſammengeſetzt.

Imponderabilien.

§. 144. **Licht und Wärme.** Es iſt bekannt, daß die Flamme nichts anderes iſt, als glühender Dampf; denn Körper, welche ſich nicht zu verflüchtigen vermögen, brennen nicht mit Flamme. **Sym** hatte gezeigt, daß die Flamme nur an ihrer Oberfläche, wo nämlich der brennbare Dampf mit dem Sauerſtoffe der atmoſphäriſchen Luft in Berührung kömmt, brenne und leuchte. Da aber **H. Davy** entgegengeſetzter Meinung war, nämlich, daß die Verbrennung durch die ganze Maſſe der Flamme hindurch gehe, ſo fand ſich **John Davies** bewogen, neue Verſuche über dieſen Gegenſtand anzuſtellen, welche vollkommen beweiſen, daß **Sym** richtig beobachtet und geſchloſſen hat. Wenn man ein feines Drathgitter quer über eine Weingeiſt- oder Kerzenflamme hält, ſo verkürzt ſich die Flamme, und man ſieht nun von oben herab durch das Gitter in das Innere derſelben; man bemerkt eine nicht leuchtende Scheibe, von einem ſchmalen Lichtringe umgeben. — Wenn man ein Stückchen Phosphor über einer Weingeiſtfläche befeſtiget und hierauf letzteren anzündet, ſo wird der Phosphor von der Weingeiſtflamme umgeben, ohne daß er ſelbſt brennt, weil der Sauerſtoff der Luft an der Oberfläche der Flamme verzehrt wird und nicht bis zum Phosphor gelangen kann, welcher durch die Hitze der umgebenden Flamme nur eine Schmelzung erleidet, und erſt dann ſelbſt zu brennen anfängt, nachdem die Alkoholflamme ausgelöſcht iſt, oder wenn er mit dem Rande der Flamme in Berührung kömmt.

. . . .

§. 149. Einen merkwürdigen Beitrag zur Kenntniß der desoxydirenden Wirkung der Sonnenſtrahlen hat **Thomas Max Keeper** durch vergleichende Verſuche über die Flamme im Sonnenlichte und im Finſtern geliefert. Er fand, daß Wachs- und Talgkerzen unter übrigens gleichen Umſtänden im Sonnenlichte beträchtlich ſchwächer und lang-

ſamer verbrennen, als im Schatten. Herr M. Keever glaubt, daß die Sonnenſtrahlen der die Flamme zunächſt umgebenden Luftſchicht einen Theil Sauerſtoff entziehen. Um dieſes zu beſtätigen, ließ er Wachslichter in den ungleich gefärbten Lichtſtrahlen eines Prisma brennen, und fand dabei, daß, wenn von einer dünnen Wachskerze 2 Zoll verbrannten, im rothen Lichte eine Zeit von 8′ 0″ erforderlich war; am Rande des violetten Lichtes aber waren dazu 8′ 57″ nöthig; mithin erfolgt im rothen Lichte die Verbrennung ſchneller, als im violetten. Überhaupt ſehen wir aus dieſen Verſuchen, daß das Sonnenlicht die oxydirende Kraft der atmoſphäriſchen Luft, oder die Affinität des Sauerſtoffes zu brennbaren Körpern ſchwäche; was mit der Kraft der Sonne, unter Einfluß des Waſſers organiſches Leben zu erwecken und zu unterhalten, in einem gewiſſen Zuſammenhange zu ſtehen ſcheint.

S. 153 und 176. Über das Leitungsvermögen verſchiedener Metalle und einiger andern Körper für Wärme und Elektricität haben Becquerel, Harris und Despretz neue Verſuche angeſtellt, deren Reſultate folgende ſind, wenn nämlich das Maximum des Leitungsvermögens mit 1000 ausgedrückt wird.

Leitungsvermögen

	für Wärme;	für Elektricität;	
	nach Despretz:	nach Becquerel:	nach Harris:
Gold	1000	936	666
Silber	973	736	1000
Kupfer	898	1000	1000
Platin	981	164	200
Eiſen	374	158	200
Zink	363	285	333
Zinn	303	155	166
Blei	179	83	83

	für Wärme; nach Despretz:	für Elektricität; nach Becquerel:
Queckſilber	. . . .	34
Kalium	. . . .	13
Marmor	23	
Porzellän	12	
Ziegel	11.	

Wir ſehen daraus, daß die Reſultate bei einigen Metallen ſehr von einander abweichen, und daß dieſer Gegenſtand noch nicht als vollkommen ausgemacht angeſehen werden kann.

Über die relative Menge von Wärme, welche durch Verbrennung verſchiedener Körper in Sauerſtoffgas frei wird, hat Despretz folgende Reſultate bekannt gemacht:

1 Gramm Sauerſtoff entwickelt mit

Waſſerſtoff	2578°	Wärme.
Kohlenſtoff	2967	Wärme.
Eiſen	5325	Wärme.
Zink, Zinn, Phosphor	ungefähr eben ſo viel wie das Eiſen.	Wärme.

Es iſt alſo auffallend, daß unter allen Körpern der Waſſerſtoff, bei gleicher Menge von abſorbirtem Sauerſtoff, am wenigſten Wärme entwickelt, und daß der Kohlenſtoff, obgleich deſſen Verbrennungsprodukt, nämlich die Kohlenſäure, gleichfalls elaſtiſchflüſſig iſt, und das Volumen des gebundenen Sauerſtoffes ungeändert läßt, doch beträchtlich mehr Wärme entwickelt, nämlich 3/5 von dem Maximum, welches beim Verbrennen der Metalle frei wird. Übrigens iſt die Wärmemenge, welche ſich bei Verbrennung des Kohlenſtoffes entwickelt, bei jeder Dichtigkeit des Sauerſtoffgaſes gleichgroß.

S. 155. Es iſt bekannt, daß die Expanſivkraft der Gaſe und Dämpfe mit ſteigender Temperatur wächſt, und mit ſinkender abnimmt; daher laſſen ſich manche Dämpfe durch Erkältung ſo ſehr vermindern und verdünnen, daß ſie gar nicht mehr vorhanden zu ſeyn ſcheinen. Deſſen ungeachtet nehmen einige Phyſiker an, daß alle Körper bei jeder Temperatur mit einer Atmoſphäre ihres eigenen Dampfes umgeben ſeyen. Allein Faraday iſt entgegengeſetzter Meinung, indem er annimmt, daß die Schwere und Cohäſionskraft der flüchtigen Körper ihrer Verdampfung feſte Grenzen ſetzen, ſo daß ſogar permanente Gasarten durch gehörige Verdünnung ſich auf einen kleinen Raum zurückziehen und über ſich ein Vacuum bilden werden; er nimmt nach dieſen Grundſätzen als ausgemacht an, daß auch die atmoſphäriſche Luft unſerer Erde dort ihre beſtimmte Grenze habe, wo ſich Elaſticität und Schwere derſelben das Gleichgewicht halten. Es iſt indeſſen zu bedauren, daß Faraday dieſe ſeine Meinung nicht durch hinreichende Verſuche unterſtützt hat.

S. 164. Künſtliche Kälte. Ein Engländer verkaufte als Arcanum ein Salzgemiſch, welches nach Vauquelin aus 10 Theilen Salpeter, 32 Theilen Salmiak und 57 Theilen Chlorkalium (ſalzſaurem Kali) beſteht, und wovon ein Theil, mit dem Vierfachen ſeines Gewichts Waſſer angerührt die Temperatur gegen 20° vermindert. Wenn man alſo Brunnenwaſſer von + 7° nimmt, ſo ſollte man damit eine Kälte von — 14° erzeugen können.

S. 166. Elektricität. Pouillet hat durch Verſuche gezeigt, daß durch bloße Verdampfung, wobei kein chemiſcher Prozeß ſtatt findet, keine Elektricität entwickelt wird. Wenn man alſo in einem reinen Platintiegel, welcher mit dem Condenſator und Elektrometer in Verbindung ſteht, Waſſer zum Verdampfen erhitzt, ſo bemerkt man nichts von einer elektriſchen Erſcheinung. Sobald

aber im Waſſer eine alkaliſche Subſtanz, eine Säure oder ein Salz aufgelöſt iſt, oder wenn man ſtatt Platin ein Gefäß von Eiſen oder Kupfer, ja ſelbſt von Silber nimmt, wobei durch's Erhitzen immer eine Oxydation oder ſonſt eine chemiſche Veränderung ſtatt findet, ſo wird Elektricität frei, ſobald das Waſſer zu verdampfen anfängt, und zwar um ſo auffallender, je ſtärker das Gefäß erhitzt wird. Werden Auflöſungen von fixen Alkalien zum Verdampfen erhitzt, ſo zeigt das metalliſche Gefäß poſitive und das daraus verdampfende Waſſer negative Elektricität. Amoniakliquor zeigt aber das Gegentheil, wahrſcheinlich weil Amoniakgas frei wird, bevor das Waſſer verdampft. Säuren und verſchiedene Salze ertheilen dem Gefäße negative und dem aufſteigenden Waſſerdampfe poſitive Elektricität. Da nun das Waſſer, welches von der Oberfläche der Erde und des Meeres verdampft, nie rein iſt und ſtets verſchiedene ſalzige und andere Subſtanzen hinterläßt, ſo iſt leicht einzuſehen, daß dieſer Verdampfungs-Prozeß eine ungeheure Menge Elektricität entwickeln muß. Pouillet hat noch überdieß gefunden, daß auch die Vegetation, d. h. der chemiſche Prozeß, welcher mit dem Pflanzenleben bedingt iſt, als eine reichliche Quelle der Luftelektricität wirkt.

§. 168. Wenn Drähte oder Streifen von verſchiedenen Metallen zuſammengelöthet, und an einer Stelle der Löthung erhitzt werden, ſo hat man einen thermoelektriſchen Apparat, welcher, wie Seebeck zuerſt gezeigt hat, einen elektriſchen Strom ohne chemiſche Wirkſamkeit entwickelt. Becquerel hat gezeigt, daß einer ſolchen thermoelektriſchen Kette auch chemiſche Wirkſamkeit ertheilt werden könne, ſobald eines der Glieder derſelben in der Nähe der erhitzten Stelle eine chemiſche Veränderung erleidet. Becquerel hat einen Platindraht an einem Ende in einen Ring umgebogen und am andern mit einem Kupferdraht zuſammengeſchweißt, dann auch einen zweiten Kupferdraht

an einem Ende in einen etwas größern Ring gebogen und und an denſelben etwas Schwefel angeſchmolzen. Nun wurde dieſer Kupferring in den Platinring gehängt und letzterer mittelſt einer Weingeiſtflamme rothglühend gemacht, doch ſo, daß das Kupfer nicht zum Glühen kam. Als nun beide Enden der Drähte mit dem Elektrictätsmeſſer in Berührung gebracht wurden, zeigte ſich das Platin negativ und das Kupfer poſitiv elektriſch. Das Gegentheil fand ſtatt, als nicht der Platin-, ſondern der Kupferring erhitzt wurde. Der auf das Kupfer geſchmolzene Schwefel bildet dabei Schwefelkupfer und erhöht die Stärke des elektriſchen Stroms und iſt die Urſache der Umkehrung der elektriſchen Erſcheinungen, je nachdem das Platin oder das Kupfer in der Nähe des Berührungspunktes beider erhitzt wird, während dieſe Umkehrung der elektriſchen Polarität nicht beobachtet wird, wenn beide Metallenden auf einander gelöthet ſind, weil hier auf den Berührungspunkten der ungleichartigen Metalle keine Oxydation oder Schwefelung eintreten kann. Dieſe Oxydation oder Schwefelung des Kupfers bewirkt auch, daß, wenn man beide Drahtenden mit Kupferdrähten in Berührung bringt, welche in einer U-förmig gebogenen Röhre ſtecken, in welcher ſich eine Auflöſung von ſchwefelſaurem oder ſalpeterſaurem Kupfer befindet, auf der elektronegativen Seite Kupfer aus der Auflöſung am Drahte niederſchlägt, während ſich der elektropoſitive Pohldraht ſichtlich oxydirt. Eben ſo verhalten ſich Zinndrähte, welche in eine Auflöſung von ſalzſaurem Zinn geſteckt ſind. Drähte von Zink, Silber und Blei, in ihre reſpectiven Löſungen getaucht, geben ähnliche Erſcheinungen. Platindrähte in einer Platinauflöſung bleiben aber ohne Wirkung; in einer Silberſolution hingegen bewirken ſie einen Niederſchlag. Dieſe Fällung eines Metalls aus ſeiner Auflöſung auf einen Draht oder Streifen deſſelben Metalls, wie es ſchon früher Buchholz beobachtet hatte,

wird alſo beſtimmt nur durch ein elektriſches Spiel veranlaßt; ſie hört auf, ſobald das Kupfer an der Stelle, wo es mit dem erhitzten Platin in Berührung ſteht, mit Oxyd vollkommen bedeckt iſt. Dergleichen Verſuche laſſen ſich auf die mannigfaltigſte Weiſe abändern.

Auguſt de la Rive hat gezeigt, daß die metalliſchen Elektricitäts-Leiter, welche zur elektrochemiſchen Zerſetzung einer Flüſſigkeit gedient haben, nachher auch außerhalb der Kette eine gewiſſe Menge von Elektricität behalten, und daß ſie unter günſtigen Umſtänden einen elektriſchen Strom von bemerkenswerther Intenſität hervorbringen können. Auch A. van Beek fand, daß metalliſche Leiter, welche zu einer voltaiſchen Kette gedient haben, in einen bleibenden elektriſchen Zuſtand gerathen, wodurch ihre chemiſchen Eigenſchaften gänzlich umgeändert werden; denn wenn man z. B. eine Kupferplatte in ein mit Meerwaſſer gefülltes Gefäß ſtellt, ſo wird das Metall bald oxydirt, und das Meerwaſſer nimmt vom aufgelöſten Kupfer eine dunkelgrüne Farbe an. Wird aber mit dem Kupfer eine Platte von Zink, Zinn oder Eiſen in leitende Berührung geſetzt, ſo daß dieſes unedlere Metall gleichfalls im Meerwaſſer eintaucht, ſo bleibt das Kupfer völlig unangegriffen, während ſich das Zink, Zinn oder Eiſen oxydirt. Daſſelbe iſt auch der Fall, wenn man zwei mit Meerwaſſer gefüllte Glasbecher nimmt, welche jedoch durch einen in beide gehängten Streifen benetzter Baumwolle in leitender Verbindung ſtehen, und in den einen Becher eine Kupfer- und in den andern Becher eine Eiſenplatte ſtellt, und beide Platten außerhalb der Flüſſigkeit durch einen Metalldraht in leitende Verbindung bringt; auch in dieſem Falle bleibt das Kupfer durch das elektropoſitive Eiſen, welches ſich oxydirt, geſchützt. Wenn man nun nach einigen Wochen den Draht durchſchneidet, oder überhaupt die leitende Verbindung zwiſchen beiden Metallplatten aufhebt, ſo dauert

die einmal eingeleitete Wirkung noch fort, das Eiſen oxy= dirt ſich fortwährend und das Kupfer bleibt unangegriffen, wie wenn es mit einem elektropoſitiven Metalle in leiten= der Verbindung wäre; ja daſſelbe findet ſogar noch dann ſtatt, wenn auch beide Flüſſigkeiten durch Entfernung des feuchten Baumwollenſtreifens außer Gemeinſchaft geſetzt werden. Wenn man aber die Kupferplatte aus dem Meer= waſſer nimmt und dafür eine andere Kupferplatte, welche noch nicht als Glied einer elektrochemiſchen Kette gedient hatte, hineinſtellt, ſo wird dieſe letztere ſogleich angegriffen. Auch die erſte Kupfererplatte verliert ihre erlangte elektrochemiſche Polarität, ſobald man ſie in ein anderes Gefäß mit Meer= waſſer ſtellt. Aus dieſen merkwürdigen Verſuchen des Hrn. van Beek ſcheint ſich alſo zu ergeben, daß die urſprüng= liche elektrochemiſche Kette, nachdem ihre Wirkung eine ge= wiſſe Zeit lang gedauert hat, zwiſchen den Elementen des Kupfers und des Meerwaſſers eine eigene elektriſche Spannung hervorruft, ſo daß dieſes Metall auch nachher noch der Affinität des Sauerſtoffes zu widerſtehen vermag; gleichwie eine Stahlnadel, wenn ſie durch Berührung eines Magnetes in magnetiſchen Zuſtand verſetzt wird, auch nach Entfernung des Magnets eine gewiſſe magnetiſche Span= nug oder Polarität zu behalten im Stande iſt.

S. 172. Wenn man in einen Glasbecher eine Platte von Silber, Kupfer, Meſſing u. ſ. w. legt, und damit den einen Pol einer mäßigkräftigen voltaiſchen Säule in leiten= de Verbindung ſetzt, während man den entgegengeſetzten Pol mit einer ſehr feinen Platinſpitze armirt und in dem Becher ſo befeſtiget, daß ſie etwa eine halbe Linie von der Metallplatte entfernt iſt, und wenn man hierauf den Becher mit einer Auflöſung eines beliebigen Metallſalzes füllt, ſo bilden ſich auf der Platte verſchiedene Ringe und andere Figuren von niedergeſchlagenem Metalloxyde oder regulini= ſchem Metalle, bisweilen mit Regenbogenfarben, die ſehr

intereſſante Erſcheinungen darbieten, je nachdem die Platte mit dem negativen oder poſitiven Pole der Säule in Verbindung ſteht, und je nach der Natur der Auflöſung womit ſie bedeckt iſt. L. Nobili hat über dieſen Gegenſtand womit ſich früher ſchon Ritter und Andere beſchäftiget hatten, neuerdings ſehr viele Verſuche angeſtellt. Die Eigenthümlichkeit dieſer Erſcheinungen gründet ſich darauf, daß der eine Pol der voltaiſchen Säule in eine verhältnißmäßig große Metallfläche und der andere in eine ſehr feine Spitze ausläuft, und daß ſich auf dieſe Weiſe die Elektricität durch eine zerſetzbare Flüſſigkeit entladet. Übrigens hat Hr. Nobili die gedachten Ringe und andern Figuren auf Silber und Meſſingplatten nicht nur in Auflöſungen von Metallſalzen, ſondern auch von erdigen und alkaliſchen Salzen, für ſich und mit Metallauflöſungen gemiſcht, von Säuren und Alkalien, endlich auch von verſchiedenen organiſchen Subſtanzen, z. B. von Harnſtoff, Milch, Eyweiß, Speichel, Blut, Galle, Pflanzenſäften ꝛc. in großer Anzahl und Verſchiedenheit hervorgebracht, und gefunden, daß die Erſcheinungen in der Regel am ſchönſten ſind, wenn der poſitive Pol in eine Silber oder Meſſingſcheibe, der negative Pol hingegen in die Platinſpitze ausläuft.

Ponderabilien.

S. 133. In Hinſicht der Bezeichnung der Elemente und ihrer Äquivalente oder Atomengewichte iſt es am beſten, um Verwirrungen zu vermeiden, ſich an eine beſtimmte Autorität zu halten. Da nun Berzelius in dieſer wie in jeder andern Hinſicht am meiſten geleiſtet hat, ſo wurden die von ihm, meiſtens nach eigenthümlichen Analyſen berechneten Äquivalente oder Atomengewichte auch in dieſem Lehrbuche durchaus angenommen. Dieſer große Chemiker iſt früher hauptſächlich von der Anſicht ausgegangen, daß 1 Äquivalent eines brennbaren Ra-

cals ſich mit 1, 2, 3 u. ſ. w. Äq. Sauerſtoff verbinden könne, und daß die niedrigſte Oxydationsſtufe 1 Äq. Radical und 1 Äq. Sauerſtoff ſey. Dadurch ſind ſeine ſtöchiometriſchen Zahlen meiſtens größer ausgefallen, als bei andern Chemikern. Im dritten Bande ſeiner neubearbeiteten Chemie hat aber Berzelius nunmehr den Grundſatz aufgeſtellt, daß auch 2 Äquivalente eines brennbaren Radicals mit 1, 3, 5 ꝛc. Äquivalenten Sauerſtoff verbunden ſeyn können, und davon ausgehend hat er jetzt mehrere der frühern ſtöchiometriſchen Zahlen als Ausdrücke für Doppeläquivalente oder Doppelatome angenommen, wodurch ſich ergiebt, das folgende Tafel an die Stelle derjenigen zu ſetzen iſt, welche in dieſem Grundriſſe Bd. I. S. 133. abgedruckt wurde.

Elemente.	Zeichen.	Äquivalente.	Elemente.	Zeichen.	Äquivalente.
I. Ametalle.			Yttrium	Yt	401,84
Boron	Bo	135,89	Zirconium	Zr	420,23
Brom	Br	937,70			
Carbonium	C	76,43	IV. Metalle.		
Chlorum	Cl	221,32	Argentum	Ag	1351,60
Fluoricum	F	116,90	Arsenicum	As	470,04
Hydrogenium	H	6,24	Aurum	Au	1243,0
Jodium	J	768,78	Bismuthum	Bi	1330,37
Nitrogenium	N	88,51	Cerium	Ce	574,72
Oxygenium	O	100	Chromium	Cr	351,81
Phosphor	P	196,15	Cobaltum	Co	368,99
Selenium	Se	494,58	Cuprum	Cu	395,69
Sulfur	S	201,16	Ferrum	Fe	339,21
			Hydrargyrum	Hy	1265,82
II. Metalloide der Alkalien.			Iridium	Ir	1200,0
			Kadmium	Kd	696,76
			Manganum	Mn	355,78
Baryum	Ba	856,88	Molybdaenum	Mo	598,52
Calcium	Ca	256,02	Niccolum	Ni	369,67
Kalium	Kl	489,91	Osmium	Os	?
Lithium	Li	127,75	Palladium	Pa	714,61
Magnesium	Mg	158,35	Platinum	Pt	1215,22
Natrium	Na	290,89	Plumbum	Pb	1294,50
Strontium	Sr	547,28	Rhodium	Rh	750,68
			Stannum	Sn	735,29
III. Metalloide der Erden.			Stibium	Sb	806,45
			Tantalum	Ta	1153,71
			Tellurium	Te	806,45
			Titanium	Ti	389,1
Aluminium	Al	171,16	Uranium	Ur	2711,36
Beryllium	Be	331,47	Wolframium	Wo	1183,20
Silicium	Si	277,47	Zincum	Zn	403,22

Mit dieſer neuen Äquivalententafel hängen nun folgende Abänderungen zuſammen.

S. 198. **Waſſerſtoff.** Da das Waſſer aus 1 Volumen Sauerſtoffgas und 2 Vol. Waſſerſtoffgas gebildet und in dieſe wieder zerlegt werden kann, ſo nehmen wir nunmehr mit Berzelius an, daß es aus 1 Äq. Sauerſtoff und 2 Äq. Waſſerſtoff beſtehe, und daß mithin 1 Äq. Hy-

drogen 6,24 wiegt; woraus ſich ergiebt, daß die frühere Zahl 12,48 nunmehr ein Doppeläquivalent ausdruckt. Wenn man demnach 1 Äq. Waſſerſtoff mit 1 ausdruckt, ſo iſt das Äq. Sauerſtoff 16, was S. 134 und 135 bemerkt werden muß.

S. 212 und 216. Das Waſſer beſteht alſo aus

2 Äq. H = 12,48
1 ‐ O = 100
112,48 iſt 1 Äq. Waſſer.

S. 216. u. 220. Das oxydirte Waſſer beſteht aus

1 Äq. H = 6,24
1 ‐ O = 100
106,24

S. 221. und 224. Stickſtoff. Da das Stickſtoffoxydulgas aus 1 Vol. Sauerſtoff und 2 Vol. Stickſtoffgas, das Salpetergas aus 1 Vol. O und 1 Vol. N, die ſalpeterige Säure aus 2 Vol. O und 1 Vol. N, und die Salpeterſäure aus 5 Vol. O und 2 Vol. N zuſammengeſetzt iſt, ſo betrachten wir dieſe Volumina für Äquivalente (Atome), und da ſich das ſpecifiſche Gewicht des Sauerſtoffgaſes zu jenem des Azotgaſes wie 1,1026 : 0,976 verhält, ſo berechnet ſich 1 Äquivalent Stickſtoff auf 88,518 weil

$$\frac{0{,}976 \times 100}{1{,}1026} = 88{,}518 \text{ iſt.}$$

Was alſo früher als 1 Äq. N angeſehen worden iſt, gilt jetzt für ein Doppeläquivalent.

S. 228 und 234. Die Salpeterſäure beſteht alſo

aus 2 Äq. N = 177,036
5 ‐ O = 500
677,036.

S. 235 und 237. Die ſalpeterige Säure

1 Äq. N = 88,518
2 ‐ O = 200
288,518

S. 237 und 238. Die hypoſalpetrichte Säure

2 Äq. N = 177,036
3 ⸗ O = 300
477,036.

S. 238 und 240. Das Salpetergas

1 Äq. N = 88,518
1 ⸗ O = 100
188,518.

S. 240 und 244. Das oxydulirte Stickgas

2 Äq. N = 177,036
1 ⸗ O = 100
277,036.

S. 244 und 249. Ammoniak. Da das Äq. N = 88,518 und das Äq. H = 6,239 iſt, und das Ammoniakgas aus 1 Äq. N und 3 Äq. H beſtehet, ſo wiegt 1 Äq. deſſelben 107,235.

S. 250. Chlor. Da 1 Gewichtstheil Chlor ſich mit 5 Gewichtstheilen Sauerſtoff verbindet, um Chlorſäure zu bilden, und da es ungewöhnlich iſt, daß ſich 1 Äq. eines einfachen Radicals mit 5 Äq. Sauerſtoff verbindet, ſo nehmen wir mit Berzelius an, daß jenes Verhältniß Chlor ein Doppeläquivalent oder Doppelatom iſt, mithin berechnet ſich das Äquivalent Chlor auf 221,325.

S. 256, 258, 259, 260, 261, 262 und 263. Dem zu Folge beſteht

Die Chlorſäure aus 2 Äq. Cl = 442,650
5 ⸗ O = 500
942,650.

Die oxyd. Chlorſäure aus 2 Äq. Cl = 442,650
7 ⸗ O = 700
1142,650.

Das Chloroxydgas aus 1 Äq. Cl = 221,325
2 ⸗ O = 200
421,325.

Das Chloroxydulgas aus 2 Äq. Cl = 442,650
1 ≈ O = 100
542,650.

S. 263 und 268. Salzſäure. Da ſie aus 1 Vol. Waſſerſtoff und 1 Vol. Chlorgas zuſammengeſetzt wird, ſo läßt ſie ſich ſtöchiometriſch betrachten als eine Verbindung von 1 Äq. H = 6,239
1 ≈ Cl = 221,325
227,564.

S. 273. Das Azotchlorid beſteht aus
1 Äq. N = 88,518
4 ≈ Cl = 885,300
973,818.

S. 273. Das Jod bildet ganz analoge Verbindungen, wie das Chlor; daher wurde deſſen Äquivalent auf 768,781 berechnet.

S. 277 und 279. Die Jodſäure beſteht aus
2 Äq. J = 1537,562
5 ≈ O = 500
2037,562

S. 280 und 283. Die Hydrojodſäure aus
1 Äq. H = 6,239
1 ≈ J = 768,781
775,020.

S. 284. Azotjodid aus 1 Äq. N = 88,518
3 ≈ J = 2306,343
2394,861

S. 285. Fluor. In der Vorausſetzung, daß der Flußſpath aus 1 Äq. Calcium und 1 Äq. Fluor beſtehe, berechnete Berzelius nach einer Analyſe deſſelben das Gewicht eines Äquivalents auf 116,90.

S. 287. Die Flußſäure beſteht alſo nach der Analogie der Salzſäure aus 1 Äq. H = 6,239
1 ≈ F = 116,900
123,139

S. 316 und 320. Der Schwefelwaſſerſtoff beſteht aus 2 Äq. H = 12,479
1 = S = 201,165
213,644.

S. 321 und 323. Die Hyperſchwefelwaſſerſtoffſäure 1 Äq. H = 6,239
1 = S = 201,165
207,404.

S. 324. Schwefelchlorid 1 Äq. S = 201,165
1 = Cl = 221,325
422,490.

S. 325. Das Schwefeldoppelchlorid
1 Äq. S = 201,165
2 = Cl = 442,650
643,815.

S. 325. Selen. Aus den Verbindungen mit Chlor und mit Sauerſtoff berechnete Berzelius das Gewicht eines Äquivalents deſſelben auf 494,582.

S. 329 und 330. Selenichte Säure und Selenſäure. Was wir bisher Selenſäure genannt haben, heißt nun ſelenichte Säure (Acidum seleniosum) und beſteht aus 1 Äq. Se = 494,582
2 = O = 200
694,582.

Die Selenſäure (Acid. selenicum) wird nach E. Mitſcherlich und Nitz'ſch gebildet, wenn man Selen mit Salpeter zuſammenſchmilzt, wodurch ſelenſaures Kali entſteht. Dieſe Selenſäure beſteht aus
1 Äq. Se = 494,582
3 = O = 300
794,582.

S. 330 und 331. Die Hydroſelenſäure beſteht aus 2 Äq. H = 12,479
1 ſ Se = 494,582
507,061.

S. 331. Phosphor. Wir nehmen nun mit Berzelius an, daß die Phosphorſäure, nach der Analogie der Salpeterſäure, Chlorſäure und Jodſäure aus 2 Äq. Phosphor und 5 Äq. Sauerſtoff beſtehe; mithin wiegt 1 Äq. Phosphor 196,155, und was wir früher für ein einfaches Äquivalent genommen haben, iſt nun ein Doppeläquivalent.

S. 335, 336, 340, 343, 344, 345, 346 und 347. Die Oxydationsſtufen des Phosphors ſind alſo folgende:

Phosphorſäure 2 Äq. P = 392,310
5 ſ O = 500
892,310.

Hypophosphorſäure 1 Äq. P = 196,155
2 ſ O = 200
396,155.

Phosphorichte Säure 2 Äq. P = 392,310
3 ſ O = 300
692,310.

Hypophosphorichte Säure 1 Äq. P = 196,155
1 ſ O = 100
296,155.

S. 347 und 349. Phosphorwaſſerſtoffgas. Nach Heinr. Roſe beſteht dasjenige, welches ſich an der Luft von ſelbſt entzündet, aus 3 Äq. H = 18,717
1 ſ P = 196,155
214,872.

Das andere Phosphorwaſſerſtoffgas, welches durch Zerſetzung der phosphorichen Säure und der hypophosphorichen Säure entſteht, und an der Luft ſich nicht von ſelbſt entzündet, iſt nach Heinr. Roſe in ſeiner Zuſammenſetzung nicht immer gleich. Nach den von Dumas ange-

ſtellten Verſuchen ſcheint ſich zu ergeben, daß es beſtehe aus
3 Äq. H = 18,717
2 = P = 392,310
411,027.

S. 350. Phosphorchlorid. Das Deutochlorid ſcheint zu beſtehen aus
1 Äq. P = 196,155
5 = Cl = 1106,625
1302,780.

Das Protochlorid hingegen aus
1 Äq. P = 196,155
3 = Cl = 663,975
860,130.

S. 351. Boron. Berzelius fand, daß die Boraxſäure 68 Procent Sauerſtoff enthalte, und nimmt an, daß ſie aus 1 Äq. Boron und 3 Äq. Sauerſtoff, oder in den Boraten aus 2 Äq. Bo und 6 Äq. O beſtehe; es berechnet ſich alſo das Gewicht eines Atoms oder Äquivalents Boron auf 135,983.

S. 355. 357. u. 358. Die waſſerfreie Boraxſäure beſteht alſo aus 1 Äq. Bo = 135,983
3 = O = 300
435,983.

Die verwitterte Boraxſäure enthält
2 Äq. Boraxſäure = 871,966
3 = Waſſer = 337,437
1209,403.

Die kryſtalliſirte Boraxſäure
1 Äq. Boraxſäure = 435,983
3 = Waſſer = 337,437
773,420.

S. 358. Kohlenſtoff. Das Gewicht eines Atoms oder Äq. deſſelben wurde auf 76,437 berechnet. Das ſpecif. Gewicht der Kohlenſäure iſt nämlich nach Dulong 1,5240

und jenes der Sauerſtoffgaſes 1,1026. Nun wiſſen wir, daß das Sauerſtoffgas bei ſeiner Verwandlung in Kohlenſäure ſein Volumen nicht verändert; was es alſo dabei an Gewicht zunimmt, iſt Kohlenſtoff. Wenn wir nun mit Berzelius annehmen, daß die Kohlenſäure aus 1 Äq. C und 2 Äq. O beſteht, ſo iſt die Berechnung des Atomengewichts Kohlenſtoff leicht; man braucht nämlich von dem ſpecif. Gewicht der Kohlenſäure nur jenes des Sauerſtoffgaſes abzuziehen, um das Gewicht des darin enthaltenen Kohlenſtoffes zu finden; da aber das Gewicht des Sauerſtoffes nach der Vorausſetzung, daß die Kohlenſäure aus 1 Äq. C und 2 Äq. O beſteht, 2 Äquivalente ausdrückt, ſo darf nur die Hälfte deſſelben in Rechnung gezogen werden, d. h. wie ſich das ſpecif. Gewicht des Sauerſtoffes mit 2 dividirt zu dem ſpecif. Gewicht des Kohlendampfes in der Kohlenſäure verhält, ſo verhalten ſich 100 (d. h. 1 Äq. O) zu 76,437.

S. 363 und 365. Die Kohlenſäure beſteht alſo aus 1 Äq. C = 76,437
2 „ O = 200
276,437.

S. 367 und 368. Das Kohlenoxydgas aus
1 Äq. C = 76,437
1 „ O = 100
176,437.

Hier müſſen wir noch die Bemerkung beifügen, daß mehrere Chemiker die Kohlenſäure als eine Verbindung von 1 Äq. Kohlenſtoff mit 1 Äq. Sauerſtoff, das Kohlenoxydgas aber als 2 Äq. C mit 1 Äq. O anſehen. Bei dieſer Annahme iſt das Gewicht eines Atoms Kohlenſtoff die Hälfte von dem Obigen; nämlich $\frac{76,437}{2} = 38,218$.

S. 360, 368, 370, 372, 374, 382 und 432. Wir unterſcheiden folgende Verbindungen des Kohlenſtoffes mit Waſſerſtoff.

Leichtes Kohlenwaſſerſtoffgas aus
4 Äq. H = 24,958
1 ſ C = 76,437
101,395.

Schweres Kohlenwaſſerſtoffgas (Ölgas)
2 Äq. H = 12,479
1 ſ C = 76,437
88,916.

Süßes Weinöl (S. 432) 3 Äq. H = 18,717
2 ſ C = 152,875
171,592.

Naphtalin, welches ſich aus dem Ölgaſe kryſtalliniſch abſcheidet, wenn man es in der Kälte einem beträchtlichen Drucke unterwirft; es beſteht aus 1 Äq. H = 6,239
1 ſ C = 76,437
82,676.

Vegetabiliſche Kohle; ſie beſteht wahrſcheinlich aus
1 Äq. H = 6,239
6 ſ C = 458,622
464,851.

S. 360, 383, 385, 386, 387 und 550. Verbindungen des Kohlenſtoffes mit Stickſtoff.

Kyanogen beſteht aus 1 Äq. C = 76,437
1 ſ N = 88,518
164,955.

Braunes Kohlenazotid aus 3 Äq. C = 229,311
2 ſ N = 177,036
406,347.

Animaliſche Kohle. Sie beſteht wahrſcheinlich aus
3 Äq. C = 229,311
1 ſ N = 88,518
317,829.

S. 360 und 388. Verbindungen des Kohlenſtoffes mit Chlor.

Einfaches Kohlenchlorid (kryſtalliſirbares)
1 Äq. C = 76,437
1 „ Cl = 221,325
297,762.

Kohlendoppelchlorid (tropfbarflüſſiges)
1 Äq. C = 76,437
2 „ Cl = 442,650
519,087.

Kohlentrippelchlorid (ſublimirbares)
1 Äq. C = 76,437
3 „ Cl = 663,975
740,41 2

Kohlenwaſſerſtoffchlorid. Wenn man Pyroholzäther (S. 438), welcher 0,872 ſpecif. Gewicht hat und wie Alkohol brennt, mit Königswaſſer erhitzt, ſo entwickelt ſich nebſt Salpetergas und Azotgas ein brennbares Gas, welches nach Thomſon ein ſpecif. Gew. von 4,1757 beſitzt, und beſteht aus 2 Äq. H = 12,479
1 „ C = 76,437
3 „ Cl = 663,975
752,891.

S. 368. Kohlenchloroxyd (Phosgengas) beſteht aus 1 Äq. C = 76,437
2 „ Cl = 448,650
1 „ O = 100
619,087.

S. 424. Chloräther beſteht aus
2 Äq. C = 152,875
6 „ H = 37,438
1 „ O = 100
2 „ Cl = 442,650
732,963.

S. 390 und 391. **Schwefelkohlenſtoff** (Schwefelalkohol) beſteht aus 1 Äq. C = 76,437
2 ; S = 402,330
478,767.

S. 372, 400, 419, 432, 445 und 460. **Kohlenwaſſerſtoffoxyde.** Dumas und Boullay haben durch ſehr ſcharfſinnige Unterſuchungen und Berechnungen gezeigt, daß ſich das ſchwere Kohlenwaſſerſtoffgas, wie das Azotwaſſerſtoffgas (Ammoniak), als eine ſehr kräftige Salzbaſis verhält; nur daß es wegen ſeiner Unauflöslichkeit im Waſſer nicht alkaliſch reagiert, und ſchwieriger mit Säuren in Verbindung zu bringen iſt; daß ſich Äther, Alkohol und Kampfer als **Hydrate des Kohlenwaſſerſtoffes**, der Zucker als eine Verbindung des Kohlenwaſſerſtoffes mit Kohlenſäure und Waſſer, die Schwefelweinſäuren und die zuſammengeſetzten Äther als Verbindungen des Kohlenwaſſerſtoffes mit andern Säuren, und die ſchwefelweinſauren Salze als Doppelſalze, deren Baſis aus Kohlenwaſſerſtoff und noch einer andern Baſis zuſammengeſetzt iſt, ſtöchiometriſch berechnen laſſen.

Der **Alkohol** beſteht aus 2 Äq. C = 152,875
6 ; H = 37,437
1 ; O = 100
290,312.

Er läßt ſich alſo berechnen als eine Zuſammenſetzung von
2 Äq. C, 4 ; H } = 2 Äq. H^2 C (Ölgas).
2 ; H, 1 ; O } = 1 ; H^2 (Waſſer).

Der **Äther** (Schwefeläther) beſteht aus
4 Äq. C = 305,750
10 ; H = 62,398
1 ; O = 100
468,148.

Er läßt ſich alſo berechnen als eine Verbindung von

$$\left.\begin{array}{l} 4 \text{ Äq. } C \\ 8 \text{ : } H \end{array}\right\} 4 \text{ Äq. } H^2\,C \text{ (Ölgas)}$$

$$\left.\begin{array}{l} 2 \text{ : } H \\ 1 \text{ : } O \end{array}\right\} 1 \text{ : } \dot{H}^2 \text{ (Waſſer)}$$

Der Kampfer beſteht aus aus

$$\begin{array}{rl} 8 \text{ Äq. } C = & 611{,}496 \\ 18 \text{ : } H = & 112{,}311 \\ 1 \text{ : } O = & 100 \\ \hline & 823{,}807. \end{array}$$

Er läßt ſich berechnen als zuſammengeſetzt aus

$$\left.\begin{array}{l} 8 \text{ Äq. } C \\ 16 \text{ : } H \end{array}\right\} 8\,H^2\,C$$

$$\left.\begin{array}{l} 2 \text{ : } H \\ 1 \text{ : } O \end{array}\right\} 1\,\dot{H}^2$$

Die ätheriſchen Öle laſſen ſich im Allgemeinen anſehen als eine Verbindung aus

$$\begin{array}{rl} 16 \text{ Äq. } C = & 1222{,}992 \\ 34 \text{ : } H = & 212{,}128 \\ 1 \text{ : } O = & 100 \\ \hline & 1535{,}120. \end{array}$$

Oder aus

$$\left.\begin{array}{l} 16 \text{ Äq. } C \\ 32 \text{ : } H \end{array}\right\} 16\,H^2\,C$$

$$\left.\begin{array}{l} 2 \text{ : } H \\ 1 \text{ : } O \end{array}\right\} 1\,\dot{H}^2$$

Der gemeine Zucker beſteht aus

$$\begin{array}{rl} 6 \text{ Äq. } C = & 458{,}622 \\ 10 \text{ : } H = & 62{,}398 \\ 5 \text{ : } O = & 500 \\ \hline & 1021{,}020. \end{array}$$

Er läßt ſich demnach berechnen als zuſammengeſetzt aus

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} 4 \text{ Äq. } C \\ 8 \text{ : } H \end{array}\right\} 4\,H^2\,C \\ \left.\begin{array}{l} 2 \text{ : } H \\ 1 \text{ : } O \end{array}\right\} 1\,\dot{H}^2 \\ \left.\begin{array}{l} 2 \text{ : } C \\ 4 \text{ : } O \end{array}\right\} 2\,\ddot{C} \end{array}\right\} =$$

Kohlenſaures Kohlenwaſſerſtoffhydrat, oder kohlenſaurer Äther.

Der Stärk- und Traubenzucker beſteht aus

6 Äq.	C	=	458,622
12 „	H	=	74,877
6 „	O	=	600
			1133,499.

Man kann ihn alſo auch berechnen als eine Verbindung von

4 Äq. C, 8 „ H	$4\,H^2\,C$	}	Kohlenſaures Kohlenwaſſerſtoff-Hydrat oder kohlenſaurer Alkohol.
4 „ H, 2 „ O	$2\,\dot{H}^2$		
2 „ C, 4 „ O	$2\,\ddot{C}$		

Es iſt hierbei zu bemerken, daß, wenn wir dieſe binären Verbindungen ſtöchiometriſch ſo zu berechnen im Stande ſind, dieß noch als kein Beweis angeſehen werden darf, daß die Elemente gerade ſo und nicht anders verbunden ſeyn können, und daß der Äther wirklich aus Kohlenwaſſerſtoff und Waſſer, der Alkohol aus Kohlenwaſſerſtoff und doppelt ſo viel Waſſer, als im Äther enthalten, beſtehe, oder daß der gemeine Zucker wirklich ein kohlenſaurer Äther und der Stärkzucker ein kohlenſaurer Alkohol ſey u. ſ. w. Im Gegentheile iſt es uns weit wahrſcheinlicher, daß dieſe Verbindungen aus C H und O, ſo wie andere organiſche Körper, wirklich ternäre Zuſammenſetzungen oder Kohlenwaſſerſtoffoxyde ſind, jedoch in ſolchen ſtöchiometriſchen Verhältniſſen, daß ſie durch Einwirkung von Hitze, Säuren und andern Potenzen wirklich in binäre Verbindungen verwandelt werden können.

Da nun nach dieſen neuen ſtöchiometriſchen Berechnungen Doppelatome oder Dappeläquivalente häufig vorkommen, welche mit 1, 3 oder 5 Äq. Sauerſtoff ꝛc. verbunden ſeyn können, ſo pflegt ſie Berzelius der Kürze wegen durch einen Querſtrich durch das Zeichen des Elements auszudrücken; ſo z. B. bedeutet Ħ ſo viel als H^2 oder

2 Äq. H. Der größern Deutlichkeit wegen pflege ich den Querſtrich unter das Zeichen zu ſetzen, alſo z. B. $\underline{H}$ $\underline{N}$ $\underline{P}$ u. ſ. w.

Da endlich nebſt den Sauerſtoff-Verbindungen, welche bekanntlich durch Punkte über dem Zeichen der elektropoſitiven Elemente ausgedrückt werden, auch Schwefelverbindungen nicht ſelten vorkommen, ſo hat Berzelius vorgeſchlagen, dieſelben der Kürze wegen durch Komate oder kleine Striche über den Buchſtaben auszudrücken; ſo z. B. bedeutet $\dot{Kl}$ Kaliumoxyd und $\acute{Kl}$ Schwefelkalium; $\dot{Kl}\,\dddot{Mo}$ bedeutet molybdänſaures Kali und $\acute{Kl}\,\overset{\prime\prime\prime}{Mo}$ molybdänſchwefeligſaures Schwefelkalium d. h. eine Verbindung von Schwefelkalium und Schwefelmolybdän, welche ganz nach der Analogie des molybdänſauren Kaliumoxyds oder überhaupt der Sauerſtoffſalze gebildet iſt. Dieſe und ähnliche Schwefelverbindungen nennt Berzelius Schwefelſalze.

Indem wir nun die ſtöchiometriſchen Beziehungen*) verlaſſen, gehen wir auf einige andere Zuſätze und Abänderungen über, welche in der Reihe der Ametalle nöthig geworden ſind.

S. 218. Um das oxydirte Waſſer im völlig concentrirten Zuſtande zu erhalten, muß man die Flüſſigkeit unter dem Recipienten der Luftpumpe (mit Hülfe conc. Schwefelſäure) verdampfen laſſen, bis ſie Syrups-Conſiſtenz,

---

*) Die neuen ſtöchiometriſchen Zahlen haben noch folgende Abänderungen im erſten Bande nöthig gemacht:

S. 55. Berzelius hat jetzt feſtgeſetzt, daß 1 Äq. Kupfer 395,69 wiege, mithin muß das rothe Kupferoxydul aus 2 Äq. Metall und 1 Äq. Sauerſtoff angenommen werden.

S. 56. Daß wir das Waſſer jetzt ebenfalls aus 2 Äq. Waſſerſtoff und 1 Äq. Sauerſtoff zuſammengeſetzt annehmen, daß mithin das Äquivalent des Waſſerſtoffes nun 6,24 iſt, wurde bereits weiter oben bemerkt.

S. 135 und 136. Berzelius bezeichnet jetzt das Äq. Blei mit 1294,50, und betrachtet das gelbe Bleyoxyd als zuſammengeſetzt aus 1 Äq. Metall und 1 Äq. Sauerſtoff.

erlangt hat, und ſchwach zu brauſen anfängt; bei dieſer Concentration enthält ſie über ihr 400 faches Volumen Sauerſtoff; ſie kann ſelbſt bei einer Kälte von 35° nicht zum Gefrieren gebracht werden. Bringt man dieſe Flüſſigkeit mit einem leicht oxydirbaren Metalle z. B. mit Arſenik in Berührung, ſo verbrennt dieſes unter Licht-Entwicklung. Mit edlen Metallen hingegegen, z. B. mit Gold, Platin Silber in Berührung gebracht, erleidet die Flüſſigkeit eine Art Exploſion, indem der Sauerſtoff daraus plötzlich frei wird, ohne daß ſich das Metall ſelbſt oxydirt. Pflanzenfarben werden von dem oxydirten Waſſer ſchnell gebleicht, indem ſie ſich oxydiren.

§. 224. Das ſpecifiſche Gewicht des Stickſtoffgaſes iſt nach Berzelius und Dulong 0,976.

§. 225. Was die Natur des Stickſtoffes betrifft, ſo iſt ſie noch immer ſehr räthſelhaft, und es läßt ſich aus verſchiedenen Thatſachen noch immer mit Wahrſcheinlichkeit vermuthen, daß das Stickſtoffgas bereits einen Antheil Sauerſtoff gebunden enthalte. Allein Berzelius legt auf dieſe ſeine frühere Meinung jetzt weniger Werth als ehedem.

Die §. 225 erwähnte Anwendung des Stickſtoffes hat ſich nicht beſtättiget; ſie ſcheint blos ein Hirngeſpinſt eines müßigen Kopfes geweſen zu ſeyn.

§. 229. Salpeterſäure. Da ſich im Kalktuff und in andern poröſen Kalkſteinen in warmer feuchter Luft auch ohne Gegenwart verweſender organiſcher Subſtanzen Kalk-Salpeter, alſo Salpeterſäure, erzeugt, ſo iſt es klar, daß zur Salpeterbildung weder thieriſche noch vegetabiliſche Körper, ſondern bloß eine alkaliſche Subſtanz in einem gewiſſen Zuſtande von Auflockerung nöthig iſt, ſo daß die atmoſphäriſche Luft eindringen kann, um in dem Verhältniſſe, in welchem ſich Sauerſtoff mit Stickſtoff in der Salpeterſäure verbunden vereiniget findet, condenſirt und ſo von der alkaliſchen Subſtanz gebunden zu werden. Long-

champ hat auf dieſen Umſtand neuerdings aufmerkſam gemacht, und gezeigt, worauf es eigentlich bei der Salpetererzeugung ankömmt, daß nämlich die verweſenden thieriſchen und vegetabiliſchen Subſtanzen nur dazu dienen, durch Zerſetzung organiſcher Säuren alkaliſche Subſtanzen frei zu machen, und ſie in einem aufgelockerten feuchten Zuſtande zu erhalten, ſo daß die atmoſphäriſche Luft eindringen und ſich zu Salpeterſäure condenſiren kann.

S. 252 und 253. Erklärung der Chlor-Entwicklung a) aus Salzſäure und Braunſtein. Die Salzſäure beſteht aus 1 Äq. Chlor und 1 Äq. Waſſerſtoff; der Braunſtein aber aus 1 Äq. Manganmetall und 2 Äq. Sauerſtoff. Wenn man alſo 1 Äq. Braunſtein und 4 Äq. Salzſäure erwärmt, ſo verbindet ſich der Sauerſtoff des Braunſteins mit dem Waſſerſtoffe der Salzſäure, und bildet damit 2 Äq. Waſſer; das Metall des Braunſteins aber verbindet ſich mit 1 Äq. Chlor zu Manganchlorid, und die übrigen 3 Äq. Chlor werden frei, und können gasförmig entwickelt werden.

b) Aus Kochſalz, Braunſtein und Schwefelſäure. Wenn man 2 Äq. Natriumchlorid (Kochſalz), 1 Äq. Braunſtein und 2 Äq. conc. Schwefelſäure zuſammenmiſcht, ſo erfolgt folgende Zerſetzung:

2 Äq. Natriumchlorid beſtehen aus

		Im Gewicht	
2 Äq.	Natrium	581,79	1024,44
2 =	Chlor	442,65	
1 =	Braunſtein beſteht aus		
1 =	Mangan	355,78	555,78
2 =	Sauerſtoff	200	
2 =	Schwefelſäure beſtehen aus		
2 =	Schwefel	402,33	1002,33
6 =	Sauerſtoff	600,00	

Die 2 Äq. Natrium des Kochſalzes verbinden ſich mit den

2 Äq. Sauerſtoff des Braunſteins zu Natron und den 2 Äq. Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Natron; 1 Äq. Chlor verbindet ſich mit dem Äq. Mangan des Braunſteins zu Manganchlorid, und 1 Äq. Chlor wird frei. Da aber die liquide conc. Schwefelſäure ein Hydrat iſt, und 1 Äq. Waſſer enthält, ſo ſind mit 2 Äq. derſelben auch 2 Äq. Waſſer verbunden, welche 224,94 wiegen; daher muß man ſtatt der obigen 1002,33 um 224,94 Theile mehr, alſo 1227,27 Gewichtstheile conc. Schwefelſäure nehmen, um 1024,44 Kochſalz und 555,78 Braunſtein zu zerlegen. Man nimmt aber lieber noch etwas mehr, um durch den Überſchuß an Schwefelſäure die Zerſetzung leichter und vollſtändiger zu bewirken; auch vom Braunſtein nimmt man etwas mehr, als nach dem ſtöchiometriſchen Verhältniſſe angezeigt iſt, theils weil derſelbe ſo, wie er natürlich vorkömmt, nie reines Mangan-Hyperoxyd darſtellt, und theils weil ein Theil deſſelben von der Schwefelſäure gebunden wird. Man kann alſo ungefähr folgendes Gewichtsverhältniß, welches von dem ſtöchiometriſchen wenig abweicht, nehmen.

1024 Kochſalz
600 Braunſtein
1250 Schwefelſäure, welche mit
300 Waſſer verdünnt wird; damit die Einwirkung nicht zu ſtürmiſch erfolge.

Von 2 Äq. Kochſalz müßte ſich alſo 1 Äq. Chlorgas, (d. h. nach obigem Verhältniſſe 221,32 Gewichtstheile), entwickeln; was aber wegen Mangels an Reinheit der Ingredienzien und wegen unvollſtändiger Zerſetzung nie ganz erreicht wird.

S. 254. (Z. 12.) „rothes Queckſilberoxyd" iſt wegzuſtreichen, weil es, wenn es frei von ſalpeterſaurem Queckſilber iſt, mit Salzſäure nur Queckſilberchlorid und Waſſer bildet, ohne Chlor frei zu machen.

S. 257. (Z. 18.) **Berzelius** hat nun ebenfalls die Chlortheorie angenommen.

S. 258. Wenn man Chlorgas in eine Auflöſung von ätzendem oder kohlenſaurem Kali gehen läßt, ſo verbindet ſich anfangs das Chlor mit dem Kali, und die Kohlenſäure, falls ſolche damit verbunden war, wird ausgetrieben; es bildet ſich alſo Chlorkali, d. h. eine Verbindung von Chlorkalium mit dem Sauerſtoffe, welcher ehevor ſchon mit dem Kalium verbunden war. Iſt die Auflöſung concentrirt, oder wird ſie gehörig abgedampft, ſo zerſetzt ſie ſich durch Zuſammenwirkung der chemiſchen Affinität und der Cohäſionskraft auf folgende Weiſe: 2 Äq. Chlor verbinden ſich mit 5 Äq. Sauerſtoff, welche ehvor mit 5 Äq. Kalium (als Kali) verbunden waren, und ſättigen 1 Äq. Kali zu **chlorſaurem Kali**, welches kryſtalliniſch niederfällt. Die 5 Äq. Kalium, welche dadurch desoxydirt werden, bleiben mit 5 Äq. Chlor verbunden als Kaliumchlorid in der Auflöſung. Es entſtehen alſo immer zu gleicher Zeit 5 Äq. Kaliumchlorid und 1 Äq. chlorſaures Kali.

S. 266. Die Salzſäure neutraliſirt die Alkalien und Erden höchſt wahrſcheinlich dadurch, daß ſich das Chlor mit dem Metalloid zu einem Haloidſalze, der Waſſerſtoff der Säure aber mit dem Sauerſtoffe des Alkali zu Waſſer verbindet. Selbſt der Salmiak iſt der Analogie nach ein Haloidſalz mit einer aus 4 Äq. Waſſerſtoff und 1 Äq. Stickſtoff zuſammengeſetzten Baſis; es iſt nämlich ſehr wahrſcheinlich, daß das Ammoniak, welches aus 1 Äq. Stickſtoff und 3 Äq. Waſſerſtoff beſteht, bei der Neutraliſation mit 1 Äq. Hydrochlorſäure noch den Waſſerſtoff der letztern aufnimmt.

S. 267. Selbſt die Oxyde der unedlen Metalle, welche ſich übrigens durch ihre Affinität zum Sauerſtoff beſonders auszeichnen, z. B. Manganoxyd, Eiſenoxyd, Zinkoxyd ꝛc. ſcheinen bei Einwirkung der Hydrochlorſäure den nämlichen

Verwandtſchaftskräften zu folgen, wie die Oxyde der edlen Metalle; ſo daß auf jeden Fall ein Metallchlorid (d. h. ein Haloidſalz) und Waſſer gebildet werden.

S. 273. Vor §. 49 iſt Folgendes beizufügen.

§. 48. a.

Brom, Bromum, Brome (Br. = 937,70).

1. Geſchichte und Vorkommen. Im Jahre 1826 von Hrn. Apotheker Balard in Montpellier im Meerwaſſer als Magneſium-Bromid entdeckt, iſt nachher von mehreren andern Chemikern in Seethieren, und faſt in allen Salzſoolen und ſaliniſchen Mineralwäſſern, wo man es nur immer geſucht hat, gefunden worden. *)

Daß man es bei dieſem häufigen Vorkommen ſo lange überſehen konnte, rührt daher, weil es eine große Ähnlichkeit mit Chlor beſitzt, und weil es ſtets mit dieſem zugleich und immer in verhältnißmäßig geringer Quantität vorkommt. Aus dem Grunde des Vorkommens hatte es Ba-

---

*) In vorzüglich reichlicher Menge fand es L. Gmelin im Waſſer des todten Meeres; Liebig in der Salzſoole zu Kreuznach; Hermann in der Salzſoole zu Schönebeck. In geringern Quantitäten wurde es unter andern gefunden von Aſchoff, Brandes, Buchner, Desfoſſes, Geiger, Ficinus, Fromherz, Kaſtner, Kerſten, Ludwig, Meißner, Mettenheimer, Stromeier, Trommsdorff, Tünnermann, Vogel u. Andern in den Salzſoolen unb Mineralquellen von Dürrenberg, Dürrenheim, Hall in Tyrol, Halle a. d. Saale, Kiſſingen, Köſen, Lüneburg, Nauheim, Pyrmont, Rappenau, Rehme, Roſenheim, Reichenhall, Salin, Salzgitter, Salzuffeln, Schweningen, Sülbeck, Werl, Wimpfen u. ſ. w. Hermbſtädt fand es auch im Meerſchwamm, Hollunder in einem polniſchen Zinkerze, Menzel und Cochler in einem ſchleſiſchen Zinkerze.

Käuflich iſt das Brom, ſo wie auch Bromkalium u. ſ. w. zu haben in Schönebeck bei Herrn Adminiſtrator Hermann, und in Kreuznach bei Hrn. Proviſor Löwig. Anfänglich wurde die Unze Brom um 11 fl. verkauft, jetzt iſt ſie aber in Schönebeck bereits um 2 1/3 Rthlr. oder 4 fl. 12 kr. feil geboten.

lard zuerſt Murid genannt; allein weil dieſer Name nicht nach der Analogie von Chlor, Jod ꝛc. gebildet und nicht recht geeignet war, die verſchiedenen Verbindungen eines Stoffes bequem auszudrücken, ſo wählte man dafür den Namen Brom.

2. Darſtellung. Balard hat in die Mutterlauge vom Meerwaſſer, woraus kein Kochſalz mehr kryſtalliſirte, Chlorgas geleitet, weil dieſes zu den Metalloiden und Metallen, und ganz vorzüglich auch zum Waſſerſtoff eine größere Affinität beſitzt als das Brom, welches dadurch in Freiheit geſetzt wird und der Flüſſigkeit eine gelbe Farbe ertheilt. Dieſe Flüſſigkeit wird in einer Retorte mit möglichſt kalt gehaltener Vorlage bei ſehr mäßigem Feuer der Deſtillation unterworfen. Das Deſtillat iſt ein Gemiſch von Waſſer, Chlor und Brom. Um letzteres abzuſcheiden, ſchüttelt man das Deſtillat mit Äther, welcher das Brom auflöſt, und es auf der Oberfläche des Deſtillats als eine hyacinthrothe Flüßigkeit abſcheidet; der bromhaltige Äther wird abgeſchieden und mit ätzender Kalilauge geſchüttelt; wodurch Kaliumbromid entſteht, welches durchs Abdampfen in vierſeitigen Tafeln oder Würfeln kryſtalliſirt. Dieſe Kryſtalle werden, zerrieben mit Braunſtein und Schwefelſäure, auf dieſelbe Weiſe und aus denſelben Gründen wie das Chlor, der Deſtillation unterworfen, wobei ſich das Brom in der möglichſt kalt gehaltenen Vorlage tropfbarflüſſig ſammelt. Damit nichts davon verdampft, kann man in der Vorlage etwas Waſſer vorſchlagen, worin das Brom zu Boden ſinkt, und dann das Deſtillat, um es zu entwäſſern, über Calciumchlorid rectificiren.

Ich habe das Brom aus der Mutterlauge von Reichenhall auf folgende Weiſe dargeſtellt: Die Mutterlauge wurde zur Trockne abgedampft. Das erhaltene Salzgemiſch beſtand hauptſächlich aus Magniumchlorid (ſalzſ. Magneſia) nebſt einer ſehr geringen Menge Magniumbromid. 100 Theile

dieſes Salzgemiſches wurden mit 80 Theilen Braunſtein gemengt und in eine Tubulatretorte gethan, welche mittelſt eines gekrümmten Vorſtoßes mit einer zweihalſigen, wulfiſchen Flaſche in Verbindung ſtand, in deren zweiten Hals eine Gasleitungsröhre gekittet war, die in einen Cylinder reichte, welcher mit gelöſchtem Kalk angefüllt wurde. Nachdem die wulfiſche Flaſche mit einem erkältenden Mittel umgeben war, wurde in die Retorte eine Miſchung von 120 Theilen Schwefelſäure und 30 Theilen Waſſer gegoſſen und ſo das Chlor entwickelt, welches vom Kalk abſorbirt wurde. Zuletzt erhitzte man die Retorte mäßig, und nun ſammelte ſich das Brom in der möglichſt kalt gehaltenen wulfiſchen Flaſche. Die Reinigung und Concentration desſelben wurde nachher auf die von Balard angegebene Weiſe bewerkſtelliget.

Befindet ſich in der Mutterlauge einer Saline viel Calciumchlorid (oder Magneſiumchlorid), ſo darf man nach Löwig nur eine angemeſſene Portion ſchwefelſaures Natron und kohlenſaures Kali beifügen, um kohlenſauren Kalk (oder kohlenſaure Magneſia), ſchwefelſaures Kali und Natriumchlorid zu erzeugen. Erſterer präcipitirt ſich von ſelbſt, und die letztern beiden Salze werden durch Kryſtalliſation größtentheils geſchieden, ſo daß man in der Mutterlauge zuletzt beinahe nur Natriumbromid übrig behält, welches mittelſt Braunſtein und Schwefelſäure leicht zerlegt werden kann.

3. Eigenſchaften. Das Brom iſt bei gewöhnlicher Temperatur und bis zu einer Kälte von 18° flüſſig und ſtellt eine dunkelrothe Flüſſigkeit dar, welche in dünnen Schichten hyacinthroth erſcheint. In dieſem Zuſtande beſitzt es ein ſpec. Gewicht von 2,966 (Balard), es ſinkt daher im Waſſer zu Boden, indem ſich darin zugleich ein Theil auflöſt. Bei einer Kälte von 20 bis 25° C verliert es den tropfbar flüſſigen Zuſtand, und wird ſtarr und ſpröde mit

kryſtalliniſch blätterigem Gefüge und bleigrauem metalliſchen Anſehen (Serullas und Liebig).

Das Brom iſt ſehr flüchtig und verbreitet ſich ſchon bei niedriger Temperatur als orangerother Dampf, daher läßt es ſich bei gelinder Wärme ſehr leicht deſtilliren, denn es kömmt ſchon bei + 47° C ins Sieden. Es beſitzt einen ſehr ſtarken unangenehm reitzenden chlorähnlichen Geruch und Geſchmack, und erregt durch unvorſichtiges Einathmen ſehr leicht heftiges, ſchmerzhaftes Huſten, eine gefährliche Entzündung in der Luftröhre und in den Bronchien, nebſt Schnupfen, Eingenommenheit und Schmerzen des Kopfes (Franz). Überhaupt werden organiſche Körper davon beinahe eben ſo ſtark und auf eine ähnliche Weiſe angegriffen wie von Chlor; die Haut wird davon gelb gefärbt, Indigo, Lakmus und andere Pflanzenfarben werden gebleicht.

Übrigens beſitzt das Brom in ſeinem Verhalten zu brennbaren Körpern die größte Ähnlichkeit mit dem Chlor. Die Flamme einer Wachskerze brennt im Bromdampf einige Augenblicke mit einer an der Baſis grünen und an der Spitze röthlichen Farbe, und verliſcht dann ſehr bald. Auch Metalloide und Metalle, ſelbſt Silber, Gold und Platin nicht ausgenommen, verbinden ſich mit Brom beinahe eben ſo leicht wie mit Chlor. Von dieſem unterſcheidet es ſich aber hauptſächlich durch die rothe Farbe, und durch die Eigenſchaft, ſich ſchon bei mittlerer Temperatur zu einer tropfbaren Flüſſigkeit zu condenſiren, ferner auch dadurch, daß es zu den brennbaren Elementen eine ſchwächere Affinität beſitzt. Während ſich das Chlor mit Waſſerſtoff ſchon durch Einfluß der Sonnenſtrahlen unter Exploſion zu Salzſäure verbindet, läßt ſich Bromdampf mit Waſſerſtoff in allen Verhältniſſen miſchen, und ſelbſt den Sonnenſtrahlen ausſetzen, ohne daß eine Verbindung erfolgt. Wenn man aber das Gemiſch mit einer Flamme anzündet, ſo vereinigen ſich beide Elemente zu Hydrobromſäure, welche aber durch

Chlor wieder zerſetzt wird, indem Hydrochlorſäure entſteht und Brom frei wird. Auch durch die ſtöchiometriſchen Verhältniſſe, in welchen ſich das Brom mit andern Elementen verbindet, unterſcheidet es ſich vom Chlor und von andern Elementen ſehr auffallend. In Waſſer, Alkohol und in Äther iſt das Brom auflöslich.

4. Conſtitution. Balard hat das Kaliumbromid analyſirt, und gefunden, daß ſich 489,91 Gewichtstheile Kalium mit 932,60 Brom verbinden. Wenn man nun annimmt, daß dieſes Haloidſalz aus 1 Äq. Kalium und 1 Äq. Brom beſteht, wäre das Gewicht eines Äquivalents Brom 932,60. Bei der Analyſe des Silberbromids fand Balard daß 1 Äq. Silber 942,90 Gewichtstheile Brom ſättiget. Wenn man alſo aus dieſen beiden Reſultaten die Mittelzahl berechnet, ſo ergiebt ſich das ſtöchiometriſche Gewicht des Broms zu 937,70.

§. 48. b.

Bromſäure, Acidum bromicum, Acide bromique.

Wenn man Bromdampf in eine Auflöſung von ätzendem Kali leitet, ſo bildet ſich Kaliumbromid und bromſaures Kali. Letzteres fällt, wenn die Auflöſung concentrirt iſt, oder abgedampft wird, als ſchwerauflösliches kryſtalliniſches Pulver nieder, während das leichtauflösliche Kaliumbromid in der Mutterlauge bleibt (Balard). Wenn man ſtatt Kali Barytwaſſer nehmen würde, ſo könnte man höchſt wahrſcheinlich auch bromſauren Baryt, und aus dieſem Salze mittelſt Schwefelſäure die Bromſäure für ſich darſtellen, auf dieſelbe Weiſe, wie es bei der Chlorſäure angegeben iſt.

Nach Balard beſteht die Bromſäure aus 64,69 Br.
35,31 O.
100,00.

Dem zu Folge ſcheint ſie aus 1 Äq. Brom und 5 Äq. Sauerſtoff gebildet zu ſeyn.

§. 48. c.

Hydrobromſäure, Bromwaſſerſtoffſäure, Acidum hydrobromicum, Acide hydrobromique.

1. Darſtellung. Wenn man Hydrjodſäure, Schwefelwaſſerſtoff= oder Phosphorwaſſerſtoffgas mit Bromdampf zuſammentreten läßt, ſo vereiniget ſich der Waſſerſtoff mit dem Brom, ſo daß Jod, Schwefel oder Phosphor niedergeſchlagen wird.

Wenn man Kaliumbromid mit Schwefelſäure übergießt, ſo bildet ſich ſchwefelſaures Kali und Hydrobromſäure wird gasförmig frei, ohne Zweifel durch Waſſerzerlegung; indem der Sauerſtoff mit dem Kalium Kali, und der Waſſerſtoff mit dem Brom Hydrobromſäure erzeugt.

Brom und Phosphor zuſammen, mit etwas Waſſer befeuchtet, bewirken eine raſche Zerſetzung des letztern und Entwicklung von Bromwaſſerſtoffſäure (Balard).

2. Eigenſchaft. Die Hydrobromſäure iſt wie die Salzſäure ein farbenloſes, ſehr ſaures, an der Luft einen weißen Nebel bildendes, im Waſſer ſehr lösliches Gas, welches ſich jedoch dadurch leicht kenntlich macht, daß es vom Chlor zerſetzt wird, indem dieſes, vermöge ſeiner größern Verwandtſchaft zum Waſſerſtoff das Brom frei macht, und rothe Dämpfe bildet, ſobald es mit Hydrobromſäure zuſammenkömmt. Auch diejenigen brennbaren Stoffe, welche durch ihre Affinität zum Brom wirken und dadurch Waſſerſtoff frei machen, z. B. Kalium, Eiſen, Zink, Zinn u. ſ. w. ſind im Stande das hydrobromſaure Gas zu zerſetzen. Salpeterſäure zerſetzt die Hydrobromſäure auf dieſelbe Weiſe wie die Hydrochlorſäure; ſie bildet damit eine dem Königswaſſer ähnliche Flüſſigkeit, welche fähig iſt, Gold und Platin aufzulöſen. Selbſt die concentrirte Schwefelſäure kann zerſetzend auf die Hydrobromſäure einwirken, und Bromdampf und ſchwefeliche Säure erzeugen.

In Hinſicht des Verhaltens zu Alkalien und Metall-oxyden iſt die Hydrobromſäure der Hydrochlorſäure ſehr ähnlich.

3. Conſtitution. Die Hydrobromſäure beſteht, wie die Hydrochlor- und Hydrjodſäure aus 1 Äq. Brom (= 937,70) und 1 Äq. Waſſerſtoff (= 6,24). Sie iſt aber fähig, noch einen Antheil Brom aufzunehmen, und ſo eine mit Brom überſättigte Hydrobromſäure darzuſtellen, welche im liquiden Zuſtande eine rothe Farbe beſitzt.

S. 273. Das Jod iſt nun ſchon in ziemlich vielen Mineralwäſſern und Salzſoolen gefunden worden, aber überall nur in verhältnißmäßig ſehr geringen Antheilen, ſo z. B. wurde es von Tucker im Mineralwaſſer von Bonnington (in England) und von Vogel im Mineralwaſſer von Heilbrunn (in Bayern) gefunden. Holl entdeckte das Jod auch in einem Wurme, nämlich im Julus foetidiſsimus. Endlich haben wir das Jod auch in ein paar metalliſchen Mineralien; Vauquelin fand es nämlich in einem mexikaniſchen Silbererze als natürliches Silberjodid; Menzel entdeckte es dann auch in dem kadmiumhaltigen Zinkerze in Schleſien; ſo fand es endlich auch Hollunder in einem polniſchen Zinkerze, welches mit dem ſchleſiſchen unter gleichen Verhältniſſen vorkömmt. Allein in dieſem Zinkerze ſcheint das Jod keinen weſentlichen Beſtandtheil auszumachen.

S. 274. Die Gewinnung des Jod aus der Mutterlauge von Kelp (Varec) wurde von Soubeiran ſehr verbeſſert. Wenn nämlich nach der frühern Methode die gedachte Mutterlauge, welche nebſt Jod- auch viele Chlor-Verbindungen enthält, mit Schwefelſäure behandelt wird, ſo erzeugt ſich Hydrochlorſäure, Jod und ſchwefeliche Säure,

und letztere erzeugt wieder unter Mitwirkung des Waſſers Hydrjodſäure und Schwefelſäure. Wird aber nebſt der Schwefelſäure zugleich Braunſtein angewendet, ſo entwickelt ſich zwar keine ſchwefelichte Säure, allein das zugleich frei-werdende Chlor verbindet ſich mit Jod und verurſacht einen neuen Verluſt.

Da nun das Jod die Eigenſchaft beſitzt, mit Kupfer eine in Waſſer unauflösliche Verbindung einzugehen, während das Kupferchlorid in Waſſer auflöslich iſt, ſo hat Soubeiran darauf folgende Bereitungsmethode des Jods gegründet: Man verdünnt die Kelp-Mutterlauge mit 4 bis 5 Theilen Waſſer, und ſetzt ſo lange ſchwefelſaures Kupfer hinzu, als ſich noch ein grüner Niederſchlag (Kupferjodid) bildet. Da aber dadurch nur die Hälfte des in der Mutterlauge enthaltenen Jods niedergeſchlagen wird, weil nur das baſiſche Jodkupfer unauflöslich iſt, ſo verſetzt man die vom Niederſchlage abfiltrirte Lauge mit einem Überſchuß von ſchwefelſaurem Kupfer, fügt dann Eiſenfeilſpäne hinzu und ſchüttelt das Ganze ſo lange, bis kein Jodgeruch mehr bemerklich iſt. Durch dieſes letztere Verfahren wird das aufgelöſte Kupferſalz zerſetzt, indem ſich ſchwefelſaures Eiſenoxydul auflöſt, und metalliſches Kupfer nebſt baſiſchem Kupferjodid niederſchlägt. Dieſer Niederſchlag wird durch Schlämmen von den überflüßigen Eiſenfeilſpänen getrennt, und wie das zuerſt niedergeſchlagene Jodkupfer durch Auswaſchen mit Waſſer gereiniget und getrocknet. Hierauf mengt man dieſes Kupferjodid mit dem zwey- bis dreyfachen Gewichte Manganoxyd, ſetzt ſo viel conc. Schwefelſäure hinzu, daß es einen Teig giebt und erhitzt dieſen in einem paſſenden Apparate zuerſt langſam und mäßig, um das anhängende Waſſer verdampfen zu laſſen, hierauf bis zur Verflüchtigung des Jods, um dieſes durch Sublimation zu gewinnen. Dieſer Prozeß gründet ſich auf dieſelben Verwandtſchaftsgeſetze, welche bei dem Chlor angegeben worden

ſind. Es iſt auch bei den gewöhnlichen Verbindungen des Jods mit elektropoſitiven Elementen ſehr wahrſcheinlich, daß ſie keine hydrjodſauren Oxydſalze, ſondern Haloidſalze (alſo Jodüre und Jodide) ſeyen.

S. 276 und 279. Die jodichte Säure, welche Sementini durch Erhitzung des Jods mit chlorſaurem Kali dargeſtellt zu haben glaubte, iſt nach Wöhlers Verſuchen nichts anderes, als eine Verbindung des Jods mit Chlor, alſo ein Jodchlorid.

Dagegen hat aber Sementini in einer ſpätern Abhandlung bekannt gemacht, daß eine niedrigere Oxydationsſtufe des Jods nämlich ein Jodoxyd erzeugt werde, wenn man heißen Joddampf mit möglichſt erhitztem Sauerſtoffgas zuſammentreten läßt.

Dieſes Jodoxyd des Hrn. Sementini beſitzt die Conſiſtenz eines dicklichen Öls, einen chlorähnlichen Geruch, einen herben Geſchmack, iſt ſehr flüchtig, färbt die Lackmustinctur grün, entzündet Phosphor und Kalium, löſt ſich in Alkohol und Waſſer mit gelber Farbe auf, verliert aber auf Zuſatz eines Alkali dieſe Farbe ohne Jod abzuſetzen.

Wenn man das erhitzte Sauerſtoffgas längere Zeit auf heißen Joddampf einwirken läßt, ſo ſoll nach Sementini's Verſicherung jodichte Säure entſtehen.

S. 276. (Z. 1. 2. und 3. v. u.) Hier muß bemerkt werden, daß Berzelius nun gleichfalls das Jod für eine einfache (nicht oxydirte) Subſtanz hält.

S. 280. Hydrojodſäure. Die Bereitung derſelben iſt von mehrern Chemikern abgeändert und verbeſſert worden. D'Arcet dampft die phosphorichte Säure, welche man durch langſame Oxydation des Phosphors an der Luft erhält, ſo weit ab, bis ſie Phosphorwaſſerſtoffgas zu entwickeln anfängt, dann bringt er ſie mit einer gleichen Gewichtsmenge Jod in ein enges Glaskölbchen und erwärmt das Gemenge mäßig, wobei ſich ganz reines hydrojodſaures

Gas entwickelt, welches vom Waſſer vollkommen abſorbirt wird. Mit 100 Gram phosphorichter Säure kann man über 120 Kubikzoll hydrojodſaures Gas erhalten. Im Rückſtande bleibt Phosphorſäure nebſt einem Gemiſch aus Waſſerſtoff, Phosphor und Jod. Es iſt leicht einzuſehen, daß ſich dieſer Prozeß auf Waſſerzerlegung durch die Affinität des Jods zum Waſſerſtoff und des Phosphors zum Sauerſtoff gründet.

S. 286. Fluor. Es iſt jetzt kaum mehr zu bezweifeln, daß alle diejenigen Verbindungen, welche man ſonſt flußſaure Salze genannt hat, Fluoride ſind, mithin zu den Haloidſalzen gehören. Einige Metallfluoride ſind flüchtig. So z. B. hat Hr. Unverdorben eine ſehr merkwürdige Verbindung des Chroms mit Fluor dargeſtellt, indem er Flußſpath und chromſaures Blei mit Schwefelſäure erhitzte, wobei ſich ein purpurfarbiges Gas, nämlich Chromfluorid, verflüchtigte, welches über Queckſilber in Platingefäßen aufgefangen, in der Kälte zu einer dunkelpurpurrothen, äußerſt ausdehnſamen Flüſſigkeit condenſirt werden konnte.

Dumas hat auch flüchtige Verbindungen des Fluors mit Antimon, Zink und Arſenik dargeſtellt, indem er gepulverten Flußſpath mit Bleioxyd, Zinkoxyd und arſenichter Säure vermengte und in einem ſchicklichen Apparate erhitzte.

Bei Behandlung des Bleifluorids mit Phosphor erhielt Dumas eine weiße, ſehr rauchende Flüſſigkeit, welche ein Phosphorfluorid war. Auf ähnliche Weiſe wurde auch ein Schwefelfluorid dargeſtellt.

Aus allen bisherigen Erfahrungen iſt es höchſt wahrſcheinlich, daß das Fluor elektronegativer iſt, als das Chlor, und in dieſer Hinſicht zunächſt dem Sauerſtoffe ſich anreihet.

S. 291. (Z. 5.) Auch Berzelius hält jetzt die Flußſäure für eine Verbindung des Fluors mit Waſſerſtoff.

S. 293. Schwefel. Bei einer Temperatur von 108 bis 109 C. fängt der geſchmolzene Schwefel an zu kry-

ſtalliſiren, zwiſchen 110 und 140 iſt er flüſſig, wie ein klarer Firniß und bernſteingelb. Bei 160° C beginnt er ſich zu verdicken und wird röthlich, und bei 220 bis 250° C iſt er ſo dick, daß er nicht mehr fließt; er beſitzt dann eine rothbraune Farbe. Bei einer Hitze, die über 250° C. geht, wird er wieder etwas flüſſig, doch nie ſo dünnflüſſig, wie bei 120° C. Seine rothbraune Farbe behält er bis zu dem Augenblick wo er Dampfform annimmt. Läßt man den bis zu verſchiedenen Graden erhitzten Schwefel ſehr ſchnell erkalten, ſo zeigt er ein verſchiedenes Verhalten. Schwefel zu 110 bis 170° C. erhitzt, erſcheint dann brüchig und von gewöhnlicher Farbe, der bis zu 190° C. erhitzte weich und anfangs durchſichtig, bald aber wird er brüchig und undurchſichtig mit gewöhnlicher ſchwefelgelber Farbe; der zu 230 bis 260° C. erhitzte erſcheint ſehr weich, undurchſichtig und röthlich; endlich der bis zu ſeinem Siedepunkte erhitzte ebenfalls ſehr weich und braunroth. Wenn man den bis zu 230° C. erhitzten Schwefel durch Eingießen in Waſſer ſchnell abkühlt, ſo erſcheint er ſo weich und zähe, daß man ihn in ſehr feine und lange Fäden ziehen kann. (Dumas). Die Urſache dieſes ſonderbaren Verhaltens iſt noch immer räthſelhaft.

S. 295. Nach Chevelier löſt ſich 1 Theil Schwefel in 600 Theilen kochendem Alkohol (von 40° Baumé) auf; durch längeres Kochen wird dieſe Auflöslichkeit nicht vermehrt.

S. 305. Schwefelſäure. Wenn man rauchende Schwefelſäure bei mäßiger Wärme der Deſtillation unterwirft, ſo deſtillirt zuerſt eine Säure, welche in der Kälte zu einer asbeſtartigen, flockigen, undurchſichtigen Maſſe erſtarrt, und aus 2 Äq. waſſerfreier Säure und 1 Äq. Waſſer beſteht. Bei fortgeſetzter Deſtillation nimmt das Verhältniß der waſſerfreien Schwefelſäure zu, und man erhält zuletzt die eisartige waſſerfreie Säure. Über die Eigenſchaft der waſſerfreien Schwefelſäure mit Schwefel eine blaue Verbin-

dung zu bilden, ſtellte Wach mehrere Verſuche an, woraus ſich ergiebt, daß man dieſe blaue Subſtanz in möglichſter Reinheit erhält, wenn ſich der Schwefel zum rauchenden Weſen der Schwefelſäure im Verhältniß von 4 : 80 verhält. Iſt das Verhältniß 6 : 80, ſo erſcheint die Verbindung grün und bei einem Verhältniſſe von 8 : 40 braun. Werden dieſe Verbindungen bei abgehaltener äußerer Luft im Waſſerbade bis auf + 45 ° R. erwärmt, ſo kommen ſie ins Kochen und es deſtillirt ſchwefelige Säure. Wird die waſſerfreie Schwefelſäure mit Jod zuſammengebracht, ſo entſteht eine analoge Verbindung, welche nach Verſchiedenheit des quantitativen Verhältniſſes ebenfalls bald blau, bald grün und bald braun erſcheinen kann (Buſſy und Wach). Schon Müller von Reichenſtein hatte gefunden, daß ſich metalliſches Tellur in rauchender Schwefelſäure auflöſt, ohne ſich zu oxydiren, d. h. ohne mehr Sauerſtoff aufzunehmen, als ſchon in der Schwefelſäure vorhanden war, ſo daß eine Schwefeltellurſäure entſteht. G. Magnus fand nicht nur dieſes durch neuere Verſuche beſtättiget, ſondern er zeigte zugleich, daß ſich auch das Selen in der rauchenden Schwefelſäure auflöſt; ſo daß ſich Schwefel, Selen, Tellur und Jod in ihrem Verhalten zur rauchenden Schwefelſäure ähnlich ſind.

S. 303. Unter den merkwürdigern Eigenſchaften der concentrirten Schwefelſäure iſt auch die angegeben, daß ſie mit andern Säuren gerne Doppelſäuren bildet, welche nach der Analogie der Pflanzenſäuren als aus einer zuſammengeſetzten brennbaren Grundlage mit Sauerſtoff gebildet angeſehen werden können. In dieſer Hinſicht könnte man diejenige Säure, welche nach Berzelius durch Vermiſchung von 1 Aq. ſalpetriger Säure mit 4 Aq. Schwefelſäure gebildet wird, Schwefelſtickſtoffſäure nennen, und für eine Zuſammenſetzung aus 1 Aq. Stickſtoff, 2 Aq. Schwefel und 8 Aq. Sauerſtoff halten. Eine ähnliche Verbindung,

welche ſich in einer Schwefelſäure-Fabrik zufällig gebildet hatte, wurde auch von Will. Henry unterſucht und beſchrieben. Sie war kryſtalliſirt, faſt wie Borax, ſehr ſauer und zerfloß in warmer Luft zum Theil. Bei Vermiſchung mit Waſſer entwickelten ſich daraus rothe Dämpfe von ſalpetriger Säure, und beim Erhitzen für ſich entwich daraus Salpetergas. Henry fand in dieſer Subſtanz

Schwefelſäure		68,000
Salpetrige Säure	7,800	13,073
Salpetergas . .	5,273	
Waſſer		18,927
		100,000.

Er glaubt, daß ſie für eine Verbindung von 5 Äq. Schwefelſäure, 1 Äq. Hypoſalpetriger Säure und 5 Äq. Waſſer gehalten werden könnte.

Eine ähnliche Verbindung haben auch Clement und Desormes aus ſchwefelichter Säure und Salpetergas mit atmoſphäriſcher Luft und Waſſerdampf erzeugt.

S. 314. Was den Bildungsprozeß der hypoſchwefelichten Säure betrifft, ſo iſt die (3. 7. u. ſ. f.) gegebene Erklärung hinſichtlich der ſtöchiometriſchen Zahlen dahin abzuändern, daß, wenn bei Auflöſung von Schwefelkalium in Waſſer hypoſchwefelichte Säure aus 1 Äq. Schwefel mit 1 Äq. Sauerſtoff gebildet wird, 1 Äq. Sauerſtoff mit 1 Äq. Kalium Kali erzeugt, während die 4 Äq. Waſſerſtoff des zerlegten Waſſers mit 2 Äq. Schwefel Hydrothionſäure bilden. Allein es ſcheint mir überhaupt ſehr zweifelhaft zu ſeyn, ob bei der Auflöſung einer Schwefelleber dieſe Zerlegung wirklich erfolgt. Weit einfacher und ganz übereinſtimmend mit der Theorie der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluor-Verbindungen iſt es, wenn wir annehmen, daß ſich die Schwefelmetalloide unverändert in Waſſer auflöſen, und daß die bemerkte Bildung der Hydrothionſäure durch

Waſſerzerlegung erſt durch Hinzukunft einer Säure bewirkt wird.

S. 321. (3. 6.) Gold wird von Schwefelwaſſerſtoff nicht gelb ſondern braun gefällt.

S. 326. Selen. Das Vorkommen desſelben iſt noch immer ziemlich ſelten; K. Kerſten fand es auch im haarförmigen Kupferroth (Kupferblüthe) von Rheinbreitenbach, und in einem mexikaniſchen Erze, welches aus Queckſilber, Schwefel und Selen beſteht.

Was die Darſtellung des Selens aus dem Selenſchwefel betrifft, ſo empfiehlt Berzelius folgendes Verfahren: Der Selenſchwefel wird in ätzender Kalilauge aufgelöſt, und die Flüſſigkeit der freien Luft ausgeſetzt, wodurch ſich hypoſchwefelichſaures Kali erzeugt, und Selen niederſchlägt. Wenn die Flüſſigkeit noch röthlich erſcheint, ſo kann man den darin enthaltenen Antheil Selen völlig dadurch niederſchlagen, daß man die Lauge eine Weile mit einem Stükke hineingelegten Schwefel kocht.

S. 328 und 329 vor §. 69 iſt Folgendes einzureihen.

§. 68. a.

Selenſäure, Acidum selenicum, Acide selenique ($\dot{\ddot{S}}e$ = 794,58.

1. Darſtellung. Was man früher Selenſäure genannt hatte, muß nun ſelenichte Säure genannt werden, weil ſie ganz der ſchwefelichten Säure analog gebildet iſt, und weil E. Mitſcherlich und Nitzſch eine der Schwefelſäure analoge Selenſäure dadurch dargeſtellt haben, daß ſie Selen mit Salpeter mengten, und verpufften, wodurch die Salpeterſäure zerlegt und das Selen zur Selenſäure oxydirt alſo ſelenſaures Kali gebildet wurde. Statt Selen kann man auch ein Selenmetall, z. B. Selenblei nehmen. Die verpuffte und geſchmolzene Maſſe wird in kochendem Waſſer aufgelöſt, und aus der filtrirten Auflöſung das ſelenſaure

Salz durch Kryſtalliſation gereiniget. Sobald auf dieſe Weiſe ein ſelenſaures Natron oder Kali vollkommen frei von ſchwefelſaurem Salze erzeugt iſt, wird es in Waſſer aufgelöſt und mit eſſigſaurem Bleioxyd zerlegt; indem dadurch ſelenſaures Blei niederfällt, welches eben ſo unauflöslich iſt, wie das ſchwefelſaure Blei. Dieſer Niederſchlag wird, nachdem er gut ausgewaſchen iſt, in Waſſer gerührt, in welches man einen Strom Schwefelwaſſerſtoffgas ſo lange gehen läßt, bis alles Blei als Schwefelblei niedergeſchlagen iſt, wodurch die Selenſäure frei wird. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüſſigkeit läßt man ſogleich etwas einkochen, um den überſchüſſig hineingeleiteten Schwefelwaſſerſtoff wieder auszutreiben. So erhält man eine verdünnte Selenſäure, welche ſich, wenn ſie rein iſt, vollkommen verflüchtigen laſſen muß, und unter dem Recipienten der Luftpumpe noch weiter concentrirt werden kann.

2. Eigenſchaften. Die waſſerhaltige Selenſäure ſtellt eine farbenloſe, ſehr ſaure Flüſſigkeit dar, welche aus 87,62 Säure und 12,38 Waſſer beſteht und bei +290° C mit Heftigkeit in ſelenichte Säure und Sauerſtoffgas zerſetzt wird. Sie hat eine ſehr große Affinität zu Waſſer und erhitzt ſich damit eben ſo ſehr wie die Schwefelſäure. Vom Schwefelwaſſerſtoff wird ſie nicht zerſetzt, wodurch ſie ſich auffallend genug von der ſelenichten Säure unterſcheidet. Wenn man die Selenſäure mit Salzſäure kocht, ſo wird ſelenichte Säure und Chlor gebildet, indem der Waſſerſtoff der Salzſäure einen Antheil Sauerſtoff an ſich reißt, um Waſſer zu bilden; daher wirkt ein Gemiſch aus Selenſäure und Salzſäure auf Gold, Platin u. ſ. w. wie Königswaſſer.

Die Verwandtſchaft der Selenſäure zu Salzbaſen iſt ſehr groß, ſie ſcheint in dieſer Hinſicht nur der Schwefelſäure nachzuſtehen. Die ſelenſauren Salze kryſtalliſiren eben ſo leicht und nach denſelben Kryſtalliſations-Syſtemen wie die ſchwefelſauren Salze.

3. Conſtitution. Die Selenſäure beſteht aus

1 Äq. Se	494,58	62,32	100
3 " O	300,00	37,68	60,495
	794,58	100,00	160,495.

S. 329. §. 69. Was hier Selenſäure genannt iſt, muß nun ſelenichte Säure, Acidum seleniosum, Acide selenieux ($\dot{S}e = 694{,}58$) heißen.

S. 334. Phosphor. Trautwein hat denſelben in ſehr ſchönen Rhombendodekaedern und ſechsſeitigen Prismen kryſtalliſirt erhalten, als er eine zuſammengeſchmelzene Maſſe von mehr als einem halben Centner langſam erkalten ließ.

S. 343. Phosphorſäure. Wenn ſie im Platintiegel durch Schmelzen vom Waſſer-Überſchuße möglichſt befreit iſt, ſo enthält ſie nach H. Roſe nur 9,44 Procent Waſſer, deſſen Sauerſtoff 1/5 von dem der Säure iſt.

S. 345. Die phosphoriche Säure läßt ſich ſehr bequem aus dem Protochlorid des Phosphors bereiten, weil dieſes das Waſſer zerſetzt und wenn es damit in Berührung kömmt, in Hydrochlorſäure und phosphoriche Säure zerfällt. Droguet hat dieſe Bereitungsmethode auf folgende Weiſe verbeſſert: man nehme ein ſtehendes Cylinderglas von 9 bis 12 Linien Weite und 12 bis 15 Zoll Höhe, fülle den vierten oder fünften Theil desſelben mit Phosphor und das Übrige mit deſtillirtem Waſſer, worauf man das Ganze ſo weit erwärmt, daß der Phosphor ſchmilzt. *) Dann leitet man Chlorgas durch eine Röhre, welche bis auf den Bodes Cylinders reicht, hinein, wodurch der Phosphor aufgelöſt und in phosphorichte Säure verwandelt wird. Wann die Gasblaſen aufhören ſich in der Flüſſigkeit aufzulöſen, ſo iſt dieß ein Beweis, daß das Waſſer mit der Säure geſättiget iſt,

*) Bei einem ſtehenden (mit einem Fuße verſehenen) Cylinderglaſe geſchieht das Erwärmen des Inhalts am ſicherſten dadurch, daß man aus einem andern Gefäße, worin Waſſer kocht, durch eine Röhre heiße Dämpfe hineinleitet.

und daß es ſich nicht mehr zerſetzen kann. Man nimmt dann die Säure mit einem Stechheber ab, doch ſo, daß noch ein Theil derſelben den Phosphor bedeckt, damit er ſich nicht an der Luft entzünde, und bringt aufs Neue die nöthige Menge warmes Waſſer und Phosphor in das Gefäß. Das Einſtrömen des Chlorgaſes in den Phoshor iſt mit Entwik-lung von Licht und ſo vieler Wärme verbunden, daß der Phosphor dadurch während des Prozeſſes flüſſig bleibt. Man muß dafür ſorgen, daß ſtets etwas Phosphor im Überſchuß vorhanden bleibt, und daß die äußere Luft nicht zu ſtark darauf einwirken kann, weil ſonſt, ſtatt phosphrichter, Phos-phorſäure erzeugt würde.

Um die erhaltene phosphorichte Säure von der zugleich erzeugten Salzſäure zu befreien, kann man ſie entweder einſieden, bis ſie die Löſung des ſalpeterſauren Silbers nicht mehr trübt, oder auch im Vacuo der Luftpumpe über einer concentrirten Lauge von ätzendem Kali ſtehen laſſen. Dro-quet zieht das letztere Verfahren vor, weil man dabei nicht zu befürchten hat, daß ſich die Säure zerſetze.

S. 346. Hypophosphorichte Säure. Wenn man ein Alkali mit Waſſer und Phosphor kocht, ſo wird nebſt einem hypophosphorichtſauren auch ein phosphorſaures Salz gebildet, welches, wenn es in Waſſer auflöslich iſt, ſchwer vom Hypophosphite getrennt werden kann. Es iſt daher am beſten, man wählt ſtatt Kali oder Natron, Kalk oder Baryt, weil die neutralen und baſiſchen Phosphate der-ſelben in Waſſer unauflöslich zurückbleiben, während der hy-pophosphorichtſaure Kalk, Baryt und Strontian aufgelöſt werden. Aus dem Kalk- oder Barytſalze läßt ſich leicht auch das hypophosphorichtſaure Kali und Natron erzeugen, weil durch kohlenſaure Alkalien der Kalk und Baryt als Carbo-nate präcipitirt werden.

Um die hypophosphorichte Säure rein zu erhalten, präci-pitirt Heinrich Roſe aus dem Barytſalze die Baſis mit

Schwefelſäure, filtrirt und ſcheidet dann aus der filtrirten Säure die überſchüſſig zugeſetzte Schwefelſäure durch Schütteln oder kurzes Digeriren mit Bleioxyd, womit ſich die Schwefelſäure zu einem unauflöslichen Salze vereiniget. Das zugleich entſtandene hypophosphorichtſaure Bleioxyd, welches im Waſſer auflöslich iſt, wird abfiltrirt, und durch einen Strom Schwefelwaſſerſtoffgas von allem Bleigehalt befreit. Die von dem dabei gebildeten Schwefelblei abfiltrirte Säure kann man durchs Einkochen concentriren.

Die hypophosphorichtſauren Salze werden in der Hitze zerſetzt, und in phosphorſaure Salze und Phosphorwaſſerſtoffgas verwandelt.

§. 349. Phosphorwaſſerſtoffgas. Darüber haben zwei ſehr ausgezeichnete Chemiker, nämlich Dumas in Paris und Heinrich Roſe in Berlin, viele Verſuche angeſtellt, welche jedoch abweichende Reſultate gegeben haben.

Dasjenige Phosphorwaſſerſtoffgas, welches man z. B. durch Zerlegung des Phosphorkaliums mit Waſſer, oder durch Behandlung des Phosphors mit ſiedender Kalilauge erhält, und an der Luft ſich von ſelbſt entzündet, beſitzt nach Dumas ein ſpec. Gewicht von 1761.

Das andere Phosphorwaſſerſtoffgas, welches ſich an der Luft nicht entzündet, und am beſten durch Erhitzung der phosphorichten Säure erhalten wird, beſitzt nach Dumas nur ein ſpec. Gewicht von 1,214. Man könnte es daher, wenn dieſe Wägung richtig iſt, leichtes Phosphorwaſſerſtoffgas nennen, zum Unterſchiede von dem ſelbſtentzündlichen, welches ſpecifiſch ſchwerer iſt. Dumas hat es aber erſtes und das ſelbſtentzündliche zweites Phosphorwaſſerſtoffgas genannt.

Wenn man dieſes ſelbſtentzündliche Gas in einem geſchloßenen Gefäß einige Zeit ſich ſelbſt überläßt, ſo ſetzt es Phosphor ab, und verliert die Eigenſchaft, bei Berührung mit atmoſphäriſcher Luft ſich von ſelbſt zu entzünden. Daſ-

ſelbe erfolgt auch, wenn es heißen Waſſerdämpfen ausgeſetzt oder durch eine glühende Röhre geleitet wird. Eben ſo zerſetzt es ſich, wenn man es durch mechaniſche Mittel ausdehnt (van Mons).

Metallauflöſungen werden davon zerſetzt und als Phosphormetalle niedergeſchlagen, ſo z. B. werden ſalpeterſaures Silber und ſalpeterſaures Kupfer ſchwarzbraun, das Queckſilberchlorid orangeroth gefällt.

Nach Dumas beſteht es aus 2 Äq. Waſſerſtoff und 1 Äq. Phosphor. Allein nach Heinrich Roſe, deſſen Arbeit zuverläßiger zu ſeyn ſcheint, iſt es zuſammengeſetzt aus

3 Äq.	H = 18,69	. .	8,68
1 „	P = 196,15	. .	91,32
			100,00.

Dasjenige Phosphorwaſſerſtoffgas, welches ſich an der Luft nicht von ſelbſt entzündet und nach Dumas ſpecifiſch leichter iſt, erhält man am beſten, wenn eine concentrirte Auflöſung der phosphorichten Säure, erhitzt wird, oder auch durch Zerſetzung der hypophosphorigten Saure oder der Hypophosphorſäure. Es enthält nach Roſe's Verſuchen in verſchiedenen Perioden der Entwicklung nicht immer ein gleiches Verhältniß von Phosphor und Waſſerſtoff; indem deſſen Zuſammenſetzung von der Quantität Waſſer abhängt, welches ſich in einem Momente zerſetzt. Im Durchſchnitte genommen wird man mit Roſe annehmen können, daß es beſtehe aus

4,54 Waſſerſtoff
95,46 Phosphor
100,00.

Es enthält alſo in einem gleichen Gewicht mehr Phosphor, als das ſelbſtentzündliche Gas; dieſe Thatſache widerlegt die frühere Anſicht von dieſem Gaſe auf eine auffallende Weiſe.

§. 352. Boron. Die Darſtellung deſſelben gelingt nach Dumas am beſten, wenn man gleiche Theile entwäſſerten Borax (boraxſaures Natron) und Kohle bis zum

Glühen erhitzt, und während deſſen einen Strom trocknes Chlorgas darübergehen läßt. Es bildet ſich Boronchlorid in dicken Nebeln, welche aus den feinſten Kryſtallen beſtehen und ſich in der Vorlage zu einer ſchneeweißen in Waſſer auflöslichen Maſſe verdichten, welche ein Boronchlorid iſt. Bringt man dieſe Verbindung mit Waſſerſtoff zuſammen, ſo entſteht hydrochlorſaures Gas und Boron wird frei.

S. 359. Kohlenſtoff. Eine große Menge von Verbindungen deſſelben, wie ſie theils die organiſche Natur erzeugt, und theils künſtlich dargeſtellt werden können, iſt ſeit Kurzem Gegenſtand chemiſcher Unterſuchungen geweſen, wovon wir hier nur das Wichtigſte ausheben wollen.

Eine merkwürdige Ausſcheidung des Kohlenſtoffes aus Kohlenwaſſerſtoffgas iſt von Colquhoun beobachtet worden. Dieſer Chemiker war nämlich damit beſchäftiget, Eiſen dadurch in Stahl zu verwandeln, daß er es in einem verſchloßenen Raume in ſtarker Glühhitze einem Strom Kohlenwaſſerſtoffgas (Ölgas) ausſetzte, wodurch das Gas eine theilweiſe Zerſetzung erlitt, indem der Kohlenſtoff aus demſelben ſich mit dem Eiſen zu Stahl verband. Durch beſonders hoch geſteigerte Hitze und durch andere Umſtände wurde zugleich veranlaßt, daß ein Theil des Kohlenſtoffes zwar von dem Waſſerſtoffe getrennt, aber nicht mit dem Eiſen verbunden werden konnte, und ſo in manigfaltiger Abwechſelung der Form, Textur und Farbe frei ausgeſchieden wurde. Am auffallendſten erſchien dieſer künſtlich ausgeſchiedene Kohlenſtoff in langen, haarförmigen Fäden, die in einzelne Partien aus kleinen Bündeln vereinigt, und ſo dem biegſamen Asbeſt, oder Büſcheln von haarförmig ausgeſponnenen Glasfäden ihr ähnlich waren. Dieſe Fäden waren ſpröde, hatten hellen Metallglanz und eine ſchwarze Farbe. Einige Fadenbüſchel waren verworren, kurz, rauh, bald einer ſchwammigen Maſſe, bald der Wolle ähnlich und bisweilen ohne Glanz. Ein Theil des Kohlenſtoffs hatte ſich

aber auch als feines Pulver, ähnlich dem Lampenruß, oder auch als eine feſte ſehr harte Maſſe mit warziger Oberfläche ausgeſchieden, welche zuweilen vollkommenen Metallglanz beſaß. Bei allen mit dieſen verſchiedenen Formen des Kohlenſtoffes angeſtellten Verbrennungs-Verſuchen zeigte ſich derſelbe rein und frei von Waſſerſtoff, Eiſen und andern Theilen. Eine ähnliche Ablagerung der Kohle aus dem Kohlenwaſſerſtoffgaſe iſt übrigens ſchon früher in den Ölgasbeleuchtungsapparaten an Stellen, wo das Gas einer ſehr ſtarken Hitze ausgeſetzt wird, beobachtet worden. Die aus dem Gaſe ſich niedergeſchlagene Subſtanz bildet gewöhnlich ſehr harte blätterige oder ſchieferige Rinden von eiſengrauer Farbe und ohne Metallglanz.*) Bisweilen iſt aber auch die Oberfläche metalliſch glänzend. Hr. Colquhoun fand, daß ſich auch dieſe Subſtanz wie reiner Kohlenſtoff verhält.

S. 366. Kohlenoxydgas. Eine ſehr einfache und bequeme Bereitungsart deſſelben iſt nach Döbereiner folgende: Man übergieße in einer Retorte einen Theil ameiſenſaures Kali mit ſeinem 3 bis 4fachen Gewichte concentrirter Schwefelſäure und erhitze das Ganze mäßig, ſo entwickelt ſich eine Menge reines Kohlenoxydgas. Man kann auch Sauerkleeſalz (ſaures Kalioxalat) nehund mit dem 5- bis 6fachen Gewichte concentrirter Schwefelſäure zum Sieden erhitzen; in dieſem Falle muß man aber das Gas mit Kalkmilch oder Kalilauge ſchütteln, um das kohlenſaure Gas zu entfernen, welches ſich zugleich und in derſelben Menge entwickelt, wie das Kohlenoxydgas. Dieſe Bereitungsmethode hat außer Döbereiner auch Dumas als vortheilhaft empfohlen.

---

*) Ich beſitze eine ſolche Rinde von Kohlenſtoff aus einem Londner Kohlengasapparate; ich verdanke ſie Hrn. Babbage aus London.

S. 374. Vor §. 87 iſt Folgendes einzureihen.

§. 86. a.

Naphthalin.

1. Darſtellung. Es wurde zuerſt von Garden (im Jahre 1820) beobachtet, daß, wenn man Steinkohlen-Theer, welcher als Produkt der trockenen Deſtillation der Steinkohlen erhalten wird, durch eine glühende Röhre treibt, unter den übrigen Produkten dieſer Zerſetzung des Theers eine weiße, kryſtalliniſche brennbare Subſtanz ſich finde. Dr. Kidd machte im Jahre 1821 eine Unterſuchung dieſer Subſtanz bekannt, und ertheilte ihr den Namen Naphthalin. In der Folge zeigte es ſich, daß dieſes Naphthalin, oder wenigſtens eine ähnliche Subſtanz ſtets einen Beſtandtheil des Ölgaſes, welches durch Deſtillation eines fetten Körpers erzeugt wird, ausmache, und daß es ſich durch ſtarke Compreſſion und Abkühlung des Gaſes zugleich mit einer, bei einem gewiſſen Drucke tropfbarflüſſigen, äußerſt flüchtigen Verbindung von Kohlenſtoff mit Waſſerſtoff condenſire.

2. Eigenſchaften. Nach Faraday iſt das Naphthalin, welches er Bicarburet of Hydrogen nennt, bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüſſig, bei erhöhter Wärme gasartig, bei einer Kälte von 0 R. aber kryſtalliniſch, weiß. Es beſitzt einen dem Ölgaſe ähnlichen etwas mandelartigen Geruch, und ein ſpec. Gewicht von 0,850. Es iſt brennbar und brennt mit heller, rauchender Flamme. In Waſſer iſt es wenig auflöslich, aber vom Äther, von fetten und ätheriſchen Ölen, ſo wie auch vom Alkohol wird es leicht aufgelöſt. Mit Schwefelſäure geht es eine merkwürdige Verbindung ein, welche Faraday Schwefelnaphthalinſäure genannt hat.

3. Conſtitution. Das Naphthalin beſteht nach Faraday aus 1 Äq. H = 6,239
1 „ C = 76,437
82,676.

Außer dieſem beim Gefrierpunkte des Waſſers kryſtalliniſchen Kohlenwaſſerſtoffe fand Faraday in dem durch Compreſſion tropfbarflüſſig gewordenen Antheile des Ölgaſes noch eine weit flüchtigere Subſtanz, welche noch bei 0 Grad Fahrenh. (17 ° R.) tropfbar flüſſig iſt, und ſchon bei geringer Temperatur=Erhöhung zu kochen anfängt; ſo daß ſie, bevor ſie 32 ° Fahr. (0° R.) erreicht hat, ganz in Dampf oder Gas verwandelt iſt, welches über Queckſilber aufbewahrt werden kann. Dieſes Gas iſt 27 bis 28mal ſchwerer als Waſſerſtoffgas, beſitzt alſo ein ſpec. Gew. von 1,858 bis 1,926. Es iſt ſehr entzündlich; vom Waſſer wird es nur wenig abſorbirt; allein der Alkohol löſt es in reichlicher Menge auf. Auch vom Olivenöl wird es aufgenommen. 1 Vol. Schwefelſäure verdichtet über 100 Vol. von dieſem Gaſe. Salzſäure hingegen und Kalilauge ſcheinen wenig darauf zu wirken. Wenn dieſer Kohlenwaſſerſtoff durch Erkältung zur tropfbaren Flüſſigkeit condenſirt iſt, ſo verhält ſich bei 54 ° Fahr. (+ 12° R.) ſein ſpec. Gew. zu dem des Waſſers wie 0,627 zu 1,000 (Faraday).

Hinſichtlich der chemiſchen Conſtitution ſtimmt dieſes Kohlenwaſſerſtoffgas nach den von Faraday angeſtellten Verſuchen ganz mit dem Ölgaſe überein; ſo daß der Unterſchied in der Dichtigkeit bloß von einer Verſchiedenheit der mechaniſchen Anordnung der Elemente herzurühren ſcheint.

Als eine beſondere merkwürdige Eigenſchaft des ſchweren Kohlenwaſſerſtoffes muß hier noch bezeichnet werden, daß ſich derſelbe gleich dem Azotwaſſerſtoff (Ammoniak), zu Säuren wie eine kräftige Salzbaſis verhält; indem er damit neutrale Verbindungen einzugehen vermag. Dumas und Boullay haben bei ihren Unterſuchungen über den Äther ganz beſonders darauf aufmerkſam gemacht, daß ſich die zuſammengeſetzten Ätherarten ſtöchiometriſch wie Salze, deren Baſis ſchwerer Kohlenwaſſerſtoff iſt, verhalten, und daß ſich

auch die ſogenannten ſchwefelweinſauren Salze als Doppelſalze mit einer zuſammengeſetzten Baſis, wovon ein Antheil Kohlenwaſſerſtoff iſt, berechnen laſſen. Der Kohlenwaſſerſtoff hat auch das noch mit dem Ammoniak gemein, daß er mit Sauerſtoffſäuren Salze bildet, welche ſtets Kryſtalliſationswaſſer enthalten, während er mit Waſſerſtoffſäure (eigentlich Salzbildern) Haloidſalze ohne Waſſergehalt erzeugt. Verſchiedene ätheriſche Öle des Pflanzenreiches ſcheinen ſich gleichfalls wie ſolche flüchtige Salze zu verhalten, deren Baſis Kohlenwaſſerſtoff iſt. Der Mangel an alkaliſcher Reaction und die ſchwierigere Verbindungsfähigkeit mit Säuren ſcheint bei dem Kohlenwaſſerſtoffe größtentheils von ſeiner Unauflöslichkeit abzuhängen.

S. 374. Vegetabiliſche Kohle. Hr. Gordon hat die Beobachtung gemacht, daß, wenn das bis auf 27 Atmoſphären comprimirte Ölgas mit großer Geſchwindigkeit bis auf den Druck einer Atmoſphäre ausgedehnt wird, indem man es aus ſeinem Behälter durch eine hinreichend weite Öffnung herausſtrömen läßt, eine merkwürdige Zerſetzung des Gaſes erfolgt, indem ſich an eine dem Gasſtrom entgegengeſetzte Fläche eine ſchwarze kohlige Maſſe abſetzt, welche aus Waſſerſtoff und einem großen Überſchuß Kohlenſtoff beſteht.

S. 375. Hr. Chevreuſſe hat die Eigenſchaften der Kohlen durch eine Reihe von Verſuchen näher zu erforſchen geſucht. Nach ihm laſſen ſich alle verkohlten Subſtanzen in 2 Klaſſen bringen. In die erſte Klaſſe gehören diejenigen Kohlen, welche ſich in dem erſten Verkohlungszuſtande, d. h. nach dem Glühen organiſcher Körper, ſo lange noch Dämpfe aufſteigen, befinden; ſie ſind am wenigſten dicht, leiten Elektricität und Wärme am ſchwächſten, verbrennen am ſchnellſten und abſorbiren Feuchtigkeit am beſten. Zur zweiten Klaſſe gehören diejenigen Kohlen, welche einer ſehr hohen Temperatur ausgeſetzt worden ſind, und ſich im zweiten oder vollkommenſten Verkohlungszuſtande befinden. Dieſe

Kohlen ſind die dichteſten, die beſten Leiter für Wärme und und Elektricität ſie verbrennen weniger leicht und abſorbiren die Feuchtigkeit der Luft weit langſamer, obgleich in eben dem Grade als die Kohlen der erſten Klaſſe.

S. 377. Pyrophor. Nach Gay-Lussac erhält man einen guten Pyrophor aus 2 Theilen ſchwefelſaurem Kali und 1 Theil Kohlenpulver, die man genau zuſammenreibt und in einem bedeckten Schmelztiegel zum Rothglühen erhitzt.

3 Theile Kienruß, 4 Theile calcinirter Alaun und 8 Theile Pottaſche zuſammengemengt, und in einer eiſernen Röhre eine Stunde lang der Rothglühhitze ausgeſetzt, geben nach Hare einen Pyrophor, welcher ſich an der Luft mit ſchwachen Explosionen entzündet, als ob man Kalium auf Waſſer würfe.

Prouſt und Grindel haben gefunden, daß reines Berlinerblau (Pariſerblau) bis zur Verkohlung erhitzt, einen guten Pyrophor giebt, was auch Kaſtner beſtätiget fand. Eiſenblauſaures Kupfer übertrifft an Selbſtentzündlichkeit noch das Berlinerblau.

Papier, mit einer Auflöſung von eſſigſaurem Kupfer getränkt und verkohlt, giebt den beſten Zunder, welcher leicht ins Entglühen kömmt.

S. 389. Kohlenhydrojodid und Kohlenhydrobromid. Eine Verbindung des Kohlenſtoffs mit Jod, oder höchſt wahrſcheinlich ein Kohlenwaſſerſtoffjodid, hat Scanlan dadurch erhalten, daß er eine geſättigte Auflöſung des Jods in Alkohol ſo lange mit ätzendem Kali behandelte, bis die Flüſſigkeit gänzlich entfärbt war; es ſchlug ſich nach einiger Zeit jodſaures Kali nieder, wovon die Flüſſigkeit abfiltrirt wurde. Als hierauf der Alkohol durch Deſtillation entfernt wurde, ſchieden ſich gelbe, undurchſichtige, glimmerartige, glänzende Blättchen aus, welche die genannte Jodverbindung darſtellten. Dieſes Kohlenjodid

hat einen aromatiſchen Geruch, dem des Safrans einigermaſſen ähnlich, iſt in Alkohol löslich und wird durch Waſſer aus dieſer Auflöſung wieder gefällt. In der Hitze wird es zerſetzt. Faraday hält dieſe Verbindung für verſchieden von derjenigen, welche er früher dargeſtellt, und aus 1 Äq. Jod und 2 Äq. Ölgas zuſammengeſetzt gefunden hat.

Serullas, welcher ſich ſehr anhaltend mit dieſem Gegenſtande beſchäftiget, und zwei verſchiedene Verbindungen des Kohlenwaſſerſtoffes mit Jod dargeſtellt hat, fand die eine dieſer Verbindungen zuſammengeſetzt aus

1 Äq.	J	. .	0,8992
2 ⸗	C	. .	0,0864
2 ⸗	H	. .	0,0144
			1,0000.

Wenn man die von Serullas dargeſtellte Verbindung (von Kohlenwaſſerſtoff und Jod) mit Chlor in Berührung bringt, ſo erfolgt eine plötzliche Zerſetzung, weil das Chlor zum Waſſerſtoff eine größere Verwandtſchaft beſitzt als das Jod. Etwas ähnliches hat Serullas auch beobachtet als er das Kohlenhydrojodid mit Brom zuſammenbrachte; es bildete ſich ein Jodbromid und eine liquide Verbindung des Broms mit Kohlenwaſſerſtoff. Bei Behandlung mit Waſſer löſte ſich das Jodbromid auf, und das Kohlenwaſſerſtoffbrpmid ſammelte ſich auf dem Boden des Gefäßes als eine ungefärbte Flüſſigkeit, welche ſchwerer iſt als Waſſer, einen durchdringenden, ätherartigen Geruch und einen zuckerſüßen Geſchmack beſitzt, bei niedriger Temperatur feſt wird, und in dieſem Zuſtande ſo hart und zerbrechlich wie Kampfer iſt.

S. 391. Kohlenſchwefel. Berzelius hat gezeigt, daß ſich der Schwefelalkohol wie eine ſchwache Säure verhält, und ſich mit Salzbaſen zu verbinden vermag, wobei höchſt wahrſcheinlich ein Schwefelmetall entſteht, welches ſich mit Kohlenſchwefel verbindet. Die acht alkaliſchen Salz⸗

baſen bilden damit orange gefärbte Auflöſungen, welche einen hepatiſchen, zugleich brennend pfefferartigen Geſchmack beſitzen; ſie können zur Trockne gebracht werden. Wenn man ſie mit Salzſäure verſetzt, ſo erhält man daraus die von Zeiſe entdeckte rothe, ölige Flüſſigkeit, welche aus Schwefelkohlenſtoff und Schwefelwaſſerſtoff zuſammengeſetzt iſt.

Wenn man die kohlengeſchwefelten Salze trocken erhitzt, ſo werden ſie ebenfalls zerſetzt; indem ſich Kohle abſcheidet und ein Schwefelmetalloid erzeugt. Die kohlengeſchwefelten Salze der erdigen und metalliſchen Salzbaſen werden auf die Art zerſetzt, daß ſie, wenn das Salz Waſſer enthält, Schwefelwaſſerſtoffgas entwickeln, und Schwefel nebſt einem kohlenſauren Salze zurücklaſſen. Dieſelbe Zerſetzung findet überhaupt ſtatt, wenn die atmoſphäriſche Luft auf die kohlengeſchwefelten Salze einwirkt.

S. 419. Alkohol. Das ſpecifiſche Gewicht des Alkoholdampfes iſt nach Gay-Luſsac 1,613. Das Lichtbrechungsvermögen deſſelben iſt 2,22, wenn jenes der atmoſphäriſchen Luft zu 1,00 angenommen wird. Buſſy hat Alkohol von 0,850. ſpecif. Gewicht alſo von 15 Procent Waſſergehalt durch künſtliche Kälte von — 68° C, welche mittelſt condenſirter ſchwefelichter Säure hervorgebracht worden war, zum Erſtarren gebracht.

Die neuſteſten Analyſen des Alkohols beſtättigen die große Genauigkeit der von Theodor v. Sauſſure gemachten Zerlegung deſſelben; denn es haben ebenfalls folgendes Beſtandtheils-Verhältniß gefunden

	Duflos:	Dumas und Boullay;
Kohlenſtoff	53,30	52,37
Waſſerſtoff	13,83	13,31
Sauerſtoff	32,87	34,61
	100,00	100,29.

S. 482. **Äther.** Die Theorie der Ätherbildung und die chemiſche Conſtitution der verſchiedenen Äther-Arten haben **Duflos**, **Dumas** und **Boullay** durch muſterhafte Verſuche und Folgerungen daraus in ein helles Licht geſtellt.

Wir wiſſen: 1.) daß, wenn Alkohol und conc. Schwefelſäure zuſammengemiſcht werden, ſchon bei niedriger Temperatur bis bei einer Hitze von 112° R. Schwefelweinſäure entſteht;

2.) daß, man mag das quantitative Verhältniß nehmen wie man will, immer noch ein großer Antheil Schwefelſäure und Alkohol unverändert in der Miſchung bleibt;

3.) daß jedoch auch dieſer Antheil des Alkohols, welcher nicht zur Bildung der Schwefelweinſäure gedient hat, von der freien Schwefelſäure bis auf einen gewißen Punkt fixirt wird, ſo daß die Miſchung nicht nur weit über den Siedepunkt des Alkohols, ſondern ſelbſt über jenen des Waſſers erhitzt werden muß, bis ſie ins Kochen kommt;

4.) daß bei dieſer hohen Temperatur endlich auch derjenige Antheil, welcher nicht zur Bildung der Schwefelweinſäure verwendet worden iſt, zerſetzt, und in Äther und Waſſer verwandelt wird;

5.) daß, wenn der Äther nebſt dem gebildeten Waſſer in der Siedhitze weggedampft und durch Deſtillation geſchieden iſt, endlich auch die im Rückſtand gebliebene Schwefelweinſäure eine Zerſetzung erleidet, und in ſüßes Weinöl, ſchwefelichte Säure, Schwefelſäure und Waſſer, nebſt einer ſchwarzen, harzigkohligen Maſſe, zerlegt wird;

6.) daß die Schwefelweinſäure mit der Ätherbildung nichts gemein hat indem auch Äther erzeugt wird; durch Säuren, welche keine Schwefelweinſäure bilden können, z. B. mit Fluorboronſäure;

7.) daß der Äther einzig nur aus den Elementen des Alkohols erzeugt wird; indem die Schwefelſäure oder einer ihrer Beſtandtheile nicht in die Miſchung deſſelben eingeht.

Endlich

8.) daß der Äther, welcher aus Alkohol durch Erhitzung mit concentrirter Phosphorſäure, Arſenikſäure und Fluorboronſäure erzeugt wird, von dem durch Schwefelſäure gebildeten nicht verſchieden iſt, während die übrigen Ätherarten Chlor, Jod, Brom oder eine Säure in neutraler Miſchung enthalten.

Dieſe Thatſachen, welche ſchon ſeit längerer Zeit bekannt waren, mit dem Umſtande verglichen, daß der Äther mehr Kohlenſtoff und weniger Sauerſtoff und Waſſerſtoff enthalte als der Alkohol, haben ſchon längſt auf die einfache Annahme geleitet, daß die genannten Säuren, und ganz vorzugsweiſe die Schwefelſäure, durch ihre Verwandſchaft zum Waſſer wirken, und dem Alkohol ſo viel Sauerſtoff und Waſſerſtoff entziehen, als ſtöchiometriſch zur Waſſerbildung nothwendig iſt; wodurch ein neues ſtöchiometriſches Verhältniß zwiſchen den Elementen des Alkohols eintritt, ſo daß er nun als Äther erſcheint. Dieſe Theorie iſt nun auch durch die neueſten Unterſuchungen nicht nur beſtättiget, ſondern durch genaue analytiſche Nachweiſungen in allen Theilen der Ätherbildung zur vollen Gewißheit erhoben worden.

Es iſt bekannt, daß der Alkohol aus $C^2 H^6 O$ oder aus $2 H^2 C + H^2 O$; und der Äther aus $C^4 H^{10} O$ oder aus $4 H^2 C + H^2 O$ beſteht. Dieſes letztere wurde nun auch durch neue Analyſen von Dumas und Boullay beſtättiget, denn ſie fanden den Schwefeläther zuſammengeſetzt aus

	nach Verſuchen:	nach Berechnung:
C	65,05	64,96
H	13,85	13,47
O	21,24	21,57
	100, 14	100,00.

Sie haben auch das ſüße Weinöl und die Schwefelweinſäure analyſirt, und gefunden, daß das ſüße Weinöl beſteht aus

	nach Berechnungen	nach Verſuchen
2 Äq. C	88,94	88,80
3 = H	11,06	11,20
	100,00	100,00.

Die Schwefelweinſäure aber fanden ſie beſtehend aus 1 Äq. Hypoſchwefelſäure
2 = ſüßem Weinöl
5 = Waſſer.

Oder im waſſerfreien Zuſtande aus
1 Äq. Hypoſchwefelſäure ($S^2 O^5$)
4 = C
6 = H

Damit ſtimmen auch die Verſuche von Duflos überein.

Nach dieſen Analyſen läßt ſich alſo der Prozeß der Schwefelweinſäure- und Ätherbildung leicht durchſchauen, wenn man beide als neben einander beſtehend annimmt. Bei der Schwefelweinſäurebildung wirken 2 Äq. Schwefelſäure auf 2 Äq. Alkohol in der Art, daß die 2 Äq. Schwefel der Schwefelſäure mit 5 Äq. Sauerſtoff, Hypoſchwefelſäure und 1 Äq. Sauerſtoff der Säure mit 2 Äq. Waſſerſtoff des Alkohols Waſſer bilden. Es bleiben alſo von den 2 Äq. Alkohol noch 4 Äq. Kohlenſtoff, 10 Äq. Waſſerſtoff und 2 Äq. Sauerſtoff übrig; dieſe 4 Äq. C erzeugen mit 6 Äq. H ſüßes Weinöl, und die noch übrigen 4 Äq. H mit den 2 Äq. O Waſſer. Dieſe drei Produkte der wechſelſeitigen Anziehungskräfte treten alſo nicht getrennt auf, ſondern bleiben in chemiſcher Verbindung; ſo daß die ſogenannte Schwefelweinſäure eigentliche ein ſaures hypoſchwefelſaures Weinölhydrat iſt, und als ſolches in der Miſchung bleibt, bis bei fortgeſetzter Erhitzung auch das zum Beſtehen des Ganzen nothwendige Waſſer verflüchtiget wird; wodurch ſich das Wein-

öl abſondert, und zum Theil durch Deſtillation gewonnen werden kann; die Hypoſchwefelſäure aber in ſchwefelichte Säure und Schwefelſäure zerfällt (nämlich $S^2O^5 = SO^2 + SO^3$). Das Weinöl aber kann ſich in der Siedhitze nicht gänzlich verflüchtigen, weil es von der Schwefelſäure feſtgehalten und in jene harzigkohlige Subſtanz verwandelt wird, die man im Rückſtande von der Ätherdeſtillation findet.

Während dieß auf einer Seite vorgeht, wirkt ein anderer Antheil der conc. Schwefelſäure in der Siedhitze auf 2 andere Äq. Alkohol, und entzieht dieſen 2 Äq. H und 1 Äq. O, um 1 Äq. Waſſer zu bilden, wodurch 4 Äq. C, 10 Äq. H und 1 Äq. O übrig bleiben, welches der Äther iſt.

Außer dieſem einfachen Äther kennen wir mehrere zuſammengeſetzte Ätherarten, in welchen nach Duma's und Boullay's Verſuchen der einfache Äther als Baſis mit einer Säure in neutraler Verbindung ſich befindet. Dieſe Chemiker unterſcheiden hier wieder

A. Aether mit Sauerſtoffſäuren und

B. Aether mit Waſſerſtoffſäuren.

Von den erſtern haben ſie folgende näher unterſucht:

1.) Salpeteräther, welcher eine gelbliche Farbe und ein ſpec. Gewicht von 0,886 bei + 4° C. beſaß. Der Dampf deſſelben hat eine Dichtigkeit von 2,627 bei 0° Temperatur und 0,650 M. Druck. Dumas und Boullay fanden denſelben zuſammengeſetzt aus

	nach Verſuchen	nach Berechnung
C	32,69	32,02
N	19,00	18,83
H	6,85	6,65
O	41,46	42,50
	100,00	100,00.

Er läßt ſich alſo berechnen als eine Verbindung von 1 Äq. Äther und 1 Äq. hypoſalpetrichter Säure; folglich ſollte

man ihn genau genommen hypoſalpetrichten Äther (Aether hyponitrosus) nennen.

2.) Eſſigäther. Dieſer wurde durch 12= bis 15=malige Cohobation einer Miſchung von Alkohol und conc. Eſſigſäure, und darauffolgende Reinigung von anhängendem Alkohol dargeſtellt. Er hatte ein ſpec. Gewicht von 3,060, und kochte bei 74° C. Wärme und 0,760 M. Druck. Die Dichtigkeit des Eſſigdampfes iſt 3,067 bei 0° Temperatur und 0,767 M. Druck.

Er beſteht aus	8 Äq.	C	54,65
	16 =	H	9,07
	4 =	O	36,28
			100,00.

oder aus 1 Äq. Äther und 1 Äq. Eſſigſäure.

3.) Benzoeäther. Was die Darſtellung deſſelben betrifft, ſo haben Dumas und Boullay den von Thenard vorgeſchriebenen Weg eingeſchlagen, welcher darin beſteht, daß man ein Gemiſch aus Alkohol, Salzſäure und Benzoeſäure in einer Retorte einige Zeit kochen läßt, den überdeſtillirten Alkohol in die Retorte zurückgießt, und dieß Verfahren 2 bis 3 mal wiederholt. Der Benzoeäther bleibt bei einer Temperatur, wobei ſich der ungebundene Alkohol verflüchtiget, in der Retorte. Er wird mit Bleioxyd gelinde erhitzt, um ihn zu entſäuren, und dann bei verſtärkter Hitze der Deſtillation unterwerfen.

Dieſer Benzoeäther hat ein ſpec. Gewicht von 1,053 bei + 10°,5 C. und kocht bei 209° C. Die Dichtigkeit ſeines Dampfes iſt 5,409 bei 0° und 0,760 M. Druck. Er beſteht aus 1 Äq. Äther und 1 Äq. Benzoeſäure, oder aus

73,32	Kohlenſtoff
7,87	Waſſerſtoff
19,10	Sauerſtoff
100,29.	

4.) Oxaläther. Die Bereitung desſelben haben Dumas und Boullay auf folgende Weiſe verbeſſert: 1 Theil Alkohol, 1 Theil Sauerkleeſalz und 2 Theile conc. Schwefelſäure wurden zuſammen der Deſtillation unterworfen. Anfangs gieng unzerſetzter Alkohol über; dann folgte Schwefeläther und zuletzt deſtillirte bei verſtärktem Feuer eine ölige Flüſſigkeit, welche in der Vorlage zu Boden ſank und den Oxaläther darſtellte. Der Alkohol, welcher zuerſt übergegangen und beſonders abgenommen worden war, wurde in die Retorte zurückgegoſſen, und ſo die Deſtillation erneuert. Der Oxaläther wurde durchs Waſchen mit Waſſer vom Alkohol und Schwefeläther, und durchs Erhitzen mit Bleioxyd von aller anhängenden Säure befreit. Er erſcheint als eine ölige Flüſſigkeit von 1,0929 ſpec. Gewicht bei + 7°,5 C.; er ſiedet zwiſchen 183 und 184° C. bei 0,760 M. Druck. Die Dichtigkeit ſeines Dampfes iſt 5,087 bei 0° und 0,760 M. Druck. Sein Geruch iſt aromatiſch, etwas knoblauchartig; vom Waſſer wird derſelbe nach und nach zerſetzt, indem ſich Oxalſäure ausſcheidet und im Waſſer auflöſt.

Dieſer Äther beſteht aus 1 Äq. Äther und 1 Äq. Oxalſäure ($C_2 O_3$) oder aus

49,42	Kohlenſtoff
6,83	Waſſerſtoff
43,75	Sauerſtoff
100,00.	

Die Äther mit Waſſerſtoffſäuren, nämlich der Hydrochloräther, Hydrobromäther *), Hydrojod-

*) Den Hydrobromäther hat Serullas dadurch dargeſtellt, daß er in eine Tubulatretorte, in welcher ſich 40 Theile Alkohol und 1 Theil Phosphor befanden, 7 bis 8 Theile Brom brachte. Es erfolgte ſogleich die Bildung von phosphorichter Säure und Hydrobromſäure unter Wärmeentwickelung. Durch angemeßene Vermehrung der Wärme konnte der Hydrobromäther deſtillirt werden. Dieſer Äther iſt ungefärbt, ſchwerer als Waſſer, und

äther und Hydrofluoräther, beſtehen aus Säure und Kohlenwaſſerſtoff; ſie unterſcheiden ſich von den übrigen Ätherarten dadurch, daß ſie um 1 Äq. H^2 O weniger enthalten, mithin, wenn man ſich dieſes als Waſſer denkt, keine Hydrate ſind. Dieſe Ätherarten könnte man auch Hydrohaloidäther nennen zum Unterſchiede von den Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit Kohlenwaſſerſtoff, welche man ebenfalls den Ätherarten beizählen muß und Haloidäther nennen könnte.

Dieſem nach unterſcheiden wir folgende vier Äthergattungen:

I. Gewöhnlicher Äther; einzige Species. Was man ſonſt Schwefeläther, Phosphoräther, Arſenikäther und Fluorboronäther genannt hat, iſt nicht verſchieden.

II. Oxacidäther *); Salpeteräther, Eſſigäther, Ameiſenäther, Benzoeäther Oxaläther, Zitronenäther u. ſ. w.

III. Hydrohaloidäther; Hydrochloräther, Hydrobromäther, Hydrojodäther und Hydrofluoräther.

IV. Haloidäther; Chloräther, Bromäther und Jodäther.

§. 438. Pyroholzäther. Wenn man den durch Deſtillation des Holzes erhaltenen Holzſpiritus mit Königswaſſer erhitzt, ſo entwickelt ſich nebſt Stickſtoff und Salpetergas ein brennbares Gas, welches nach Dr. Thomſon ein ſpec. Gewicht von 4,1757 hat und aus folgenden Beſtandtheilen beſteht:

ſehr flüchtig, beſitzt einen ſtarken Äthergeruch und Geſchmack, und überhaupt die allgemeinen Eigenſchaften, wodurch ſich die Äther charakteriſiren.

*) Dergleichen Verba hibrida kommen in der Chemie nicht ſelten vor, und ſind kaum zu vermeiden, wenn man mehrere Objecte, deren Namen bald aus dem Griechiſchen, bald aus dem Lateiniſchen, bald aus dem Franzöſiſchen und bald aus dem Teutſchen abgeleitet ſind, in eine Verbindung zuſammengezogen ausdrüken will.

1 Äq. C . . 76,43
2 " H . . 12,47
3 " Cl . . 663,97.

Noch muß bemerkt werden, daß der Holzſpiritus, welcher in ſeiner Zuſammenſetzung und in ſeinen Eigenſchaften dem Alkohol ſehr ähnlich iſt, in Glasgow im Großen bereitet und ſtatt Weingeiſt in Lampen gebrannt wird.

S. 440. Die Pyroäther und überhaupt die theerartigen Produkte der zerſtörenden Deſtillation vegetabiliſcher und thieriſcher Körper ſind theils durch Licht, Luft, Hitze, Säuren und Alkalien ſehr leicht veränderlich, und theils wirklich mehrfacher zuſammengeſetzt, als man früher geglaubt hat, ſo daß ſie durch verſchiedene Behandlungen und Agention eine große Mannigfaltigkeit von Erſcheinungen und Verbindungen darbieten. Otto Unverdorben, der ſich mit dieſen Produkten in der neuern Zeit vorzüglich beſchäftigte, hat daraus mehrere neue Beſtandtheile und Verbindungen theils ausgeſchieden und theils erzeugt.

Wenn man das braune brenzliche Öl von der Deſtillation vegetabiliſcher und animaliſcher Körper für ſich bei mäßigem Feuer einer wiederholten Deſtillation unterwirft, ſo geht zuerſt Pyroäther, welchen Berzelius Brenzöl (Pyralin) nennt, als eine klare, ſehr flüchtige und brennbare Flüſſigkeit über, welche meiſtens eine große Affinität zum Sauerſtoffe beſitzt, und ſowohl an der Luft, als auch durch andere Körper, welche leicht Sauerſtoff abgeben, höher oxydirt und dadurch braun und dicklich theerartig wird. Der Pyroäther von vegetabiliſchen Körpern, welche keinen Stickſtoff enthalten, beſitzt dieſe Eigenſchaft in einem geringern Grade. Nach Abſcheidung dieſes ſehr flüchtigen Pyroäthers bleibt ein dunkelbrauner Theer zurück, welcher von Berzelius Brenzharz (Pyrretin) genannt wird, aus mehreren Beſtandtheilen beſteht, und durch Behandlung mit Waſſer, Alkohol, Äther, Alkalien und Säuren zerlegt wer-

den kann. Es befindet ſich dabei noch ein Antheil Pyroäther, dann ein harzartiger Körper, welcher wegen ſeiner flüchtigen Natur den Unterharzen beigezählt werden muß, und das eigentliche Pyrretin iſt, eine braune ulminartige Subſtanz, Eſſigſäure u. ſ. w. Wenn man das theerartige Product der zerſtörenden Deſtillation, auſtatt es für ſich einer Rectification zu unterwerfen, mit Kalilauge mengt, und deſtillirt, ſo erhält man flüchtige, ölige, brennbare Flüſſigkeiten, welche in Alkohol, auch zum Theil in Waſſer auflöslich ſind, und mit Säuren neutrale Verbindungen einzugehen vermögen weßhalb man ſie den Alkaloiden beizählen kann.

Otto Unverdorben hat dieſe flüchtigöligen alkaloidiſchen Produkte aus verſchiedenen thieriſchen und vegetabiliſchen Körpern genauer unterſucht und mit den Namen Odorin, Animin, Olanin, Ammolin, Fuſcin und Kryſtallin bezeichnet. Er fand, daß verſchiedene stickſtoffhaltige Körper, z. B. Leim, Muſkelfleiſch, Käſe, Haare, Kleber u. ſ. w. in Erzeugung dieſer Produkte ſich ziemlich gleich verhalten. Wir werden bei den Alkaloiden auf dieſen Gegenſtand noch einmal zurückkommen.

Durch Behandlung der theerartigen Produkte thieriſcher Körper mit einer Säure hat Hr. Unverdorben auch flüchtige ölige Säuren abgeſchieden, welche er Brandſäuren nennt. Übrigens erhielt er noch verſchiedene Harze, Extraktivſtoffe u. d. gl.

S. 442. Ätheriſche Öle. Dieſe haben, wie bereits bemerkt, die größte Ähnlichkeit mit den künſtlich bereiteten Ätherarten, und zwar mit denjenigen, welche wir Oxacidäther genannt haben, nämlich auch in der Beziehung, daß ſie gleichfalls aus Kohlenwaſſerſtoff und aus einer flüchtigen Pflanzenſäure zu beſtehen pflegen.

S. 451. Kampfer. Die Gattung derjenigen flüchtigen, kryſtalliſirbaren und brennbaren Körper, welche wir

dem Kampfer angereiht haben, iſt durch einige neue Entdeckungen vermehrt worden. Dahin rechnen wir:

Wachholder-Kampfer ſcheidet ſich aus dem ätheriſchen Wachholderöle mit der Zeit und höchſt wahrſcheinlich durch Einfluß des Sauerſtoffes der Luft aus, und erſcheint als glänzend weiße Prismen, welche die allgemeinen Eigenſchaften des Kampfers beſitzen, und von Buchner unterſucht worden ſind.

Tonkakampfer (Coumarin), aus den Tonkabohnen von Coumarouna odorata Aublet von Boullay und Boutron-Charlard dargeſtellt, und von Buchner näher unterſucht. Dieſe Subſtanz kryſtalliſirt gleichfalls in ungefärbten, vierſeitigen, ſchief abgeſtumpften oder pyramidaliſch zugeſpitzten Prismen, und beſitzt den angenehmen Geruch der Tonkabohnen.

Guaranin, von Hrn. Dr. Th. Martius in den Früchten eines braſilianiſchen Gewächſes, welches nach Hrn. v. Martius Paulinia sorbilis heißt, entdeckt. Dieſe Früchte werden von den Braſilianern zuſammengeknetet und in Kuchen geformt unter dem Namen Guaraná verkauft; *man* gebracht ſie als Adſtringens gegen Blutflüſſe. Das darin enthaltene Guaranin läßt ſich mit Alkohol ausziehen, und durch Verdampfung des letztern und endlich durch Sublimation für ſich darſtellen; es iſt weiß, hat, wenn es erhitzt wird, einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch, einen *bittern* Geſchmack, und ſcheint in ſeinen übrigen Eigenſchaften mit dem allgemeinen Charakter der Kampferarten übereinzuſtimmen.

Cayophyllin, von Baget dann auch von Lodibert und Bonaſtre in den Gewürznelken (Caryophylli) gefunden. Es iſt kryſtalliniſch, weiß, ſeidenartig glänzend, ohne beſondern Geruch und Geſchmack, in der Wärme ſchmelzbar, ſublimirbar, in Alkohl und Äther auflöslich u. ſ. w. bildet ſich wahrſcheinlich aus dem ätheriſchen Gewürznelken-

nelkenöl in der feinen natürlichen Vertheilung deſſelben durch Oxydation an der Luft.

Naphthalin. Auch dieſe Subſtanz, welche wir ſchon weiter oben (S. 54.) als Kohlenwaſſerſtoff beſchrieben haben, könnte man den Kampferarten anreihen.

Noch iſt zu bemerken, daß der gemeine Kampfer, ſo wie die meiſten übrigen demſelben ähnlichen Subſtanzen, welche wir ihm angereiht haben, auch zu den Alkaloiden oder wenigſtens zu den Unterbaſen gerechnet werden können, weil zu den vorzüglichſten Eigenſchaften des Kampfers gehört, daß er ſich in Säuren auflöſt, und damit gewiſſermaßen ſalzähnliche Verbindungen bildet, während er zu den Alkalien und übrigen Salzbaſen keine Verwandtſchaft zu beſitzen ſcheint. In dieſer Hinſicht iſt es höchſt merkwürdig, daß dieſes Verhalten zu Säuren, dieſer baſiſche Charakter, ohne jedoch ſelbſt alkaliſch zu reagiren, nicht nur dem Kampfer, ſondern auch, wie wir es bereits bemerkt haben, dem ſchweren Kohlenwaſſerſtoff (Ölgas) und allen übrigen flüchtigen brennbaren Körpern, welche ihm ihre charakteriſtiſchen Eigenſchaften verdanken, zukömmt. In dieſer Hinſicht könnte man das Ölgas, das Naphthalin und Weinöl, den Alkohol und Äther, die Pyroäther (Pimelin, Odorin, Animin, Olanin ꝛc.) die ätheriſchen Öle, Kampfer u. dgl. als eine zuſammenhängende Reihe baſiſcher Kohlenwaſſerſtoffverbindungen betrachten.

S. 459. Das ſcheele'ſche Süß, welches von Chevreul „Glycerin" genannt wird, ſcheidet ſich jederzeit aus, wenn eine fette Subſtanz von einer Salzbaſis, ſey es ein Alkali, oder Metalloxyd, zerlegt wird. Es iſt daher nicht ganz unwahrſcheinlich, daß dieſes Glycerin als baſiſcher Beſtandtheil bereits im Fette vorhanden ſey, und nur ausgetrieben werde, ſobald der acide Beſtandtheil

des Fettes mit einer ſtärkern Baſis in Verbindung tritt. Nach Chevreul beſteht es aus C 40,071
H 8,925
O 51,004
100,000.

§. 460. Zucker. Es iſt bereits von Gay-Luſſac und Thenard dargethan worden, daß die indifferenten oder amphoteren Kohlenwaſſerſtoffoxyde in den meiſten Fällen mit mehr oder weniger Kohlenſtoff ein ſolches Verhältniß von Waſſerſtoff und Sauerſtoff verbunden enthalten, daß dieſe letztern beiden Elemente als Waſſer berechnet werden können. Dieſes hat ſich durch mehrere Analyſen, welche Prout mit verſchiedenen Arten von Zucker, Stärkmehl, Gummi und Holzfaſer neuerdings angeſtellt hat, beſtättiget. Was die Zuckerarten betrifft, ſo fand Prout dieſelben auf folgende Weiſe zuſammengeſetzt

Rohrzucker:	Kohlenſtoff	42,85
	Waſſer	57,15
		100,00.
Honigzucker:	Kohlenſtoff	36,36
	Waſſer	63,63
		99,99.
Stärkzucker:	Kohlenſtoff	36,2
	Waſſer	63,8
		100,0.
Harnzucker:	Kohlenſtoff	36
	Waſſer	64
		100.
Mannazucker	Kohlenſtoff	38,7
	Waſſer	61,3
		100,0.
Milchzucker:	Kohlenſtoff	40
	Waſſer	61
		101.

§. 466. Amylon. Was die chemiſche Conſtitution deſſelben betrifft, ſo hat Prout folgende Reſultate erhalten, Getraidſtärkmehl im gewöhnlichen Zuſtande:

Kohlenſtoff	37,3
Waſſer	62,5
	99,8.

Daſſelbe ſcharf ausgetrocknet

Kohlenſtoff	42,8
Waſſer	57,2
	100,0.

Daſſelbe ſo lange und ſtark ausgetrocknet, daß es gar kein Waſſer mehr von ſich gab und eine anfangende Röſtung erlitt,

Kohlenſtoff	44
Waſſer	56
	100.

Arrow root (Amylon von Maranta indica) verhielt ſich eben ſo.

Marcet fand im Waizenſtärkmehl:

	Natürlich	Geröſtet
C	43,7	35,7
H	6,6	6,2
O	49,7	58,1
	100,0	100,0.

Im Malzſtärkmehl fand Marcet

C	41,6
H	6,6
O	51,8
	100,0.

§. 470. Gummi. Wenn wir als Hauptcharakter deſſelben Auflöslichkeit in kaltem und kochendem Waſſer, Unauflöslichkeit im Alkohol, und Geruch- und Geſchmackloſigkeit oder ſchleimigen Geſchmack annehmen, ſo gehört auch

Sauſſures Amidin hierher. Es bildet ſich aus dem Stärkmehl, entweder durch Röſtung deſſelben, oder durch anhaltendes Kochen des Stärkkleiſters, iſt, wenn letzterer eingetrocknet wird, durchſcheinend und glänzend, auch im kalten Waſſer auflöslich wie Gummi, unterſcheidet ſich aber als eine beſondere Species dadurch, daß es vom Jod blau gefärbt wird, wie Stärkmehl.

Das arabiſche Gummi beſteht nach Prout aus

	Lufttrocken	Scharf getrocknet
Kohlenſtoff	36,3	41,4
Waſſer	63,7	58,5
	100,0	100,0.

S. 470. Amyloſklema. Was wir mit dieſem Gattungsnamen bezeichnet haben, mag ſich wohl bei genauerer Unterſuchung, entweder als ein ſtickſtoffhaltiger Körper oder als eine Zuſammenſetzung aus mehrern nähern Beſtandtheilen zu erkennen geben; wenigſtens verſichert Braconnot, daß das Hordein nichts anderes ſey, als eine Verbindung von Stärkmehl, ſtickſtoffhaltiger Subſtanz, (Kleber) und Faſer. Marcet hat dieſe Subſtanz analyſirt, und den Stickſtoffgehalt wirklich darin nachgewieſen, denn er fand in 100 Theilen Hordein 44,2 Kohlenſtoff, 6,4 Waſſerſtoff, 1,8 Stickſtoff und 47,6 Sauerſtoff.

S. 474. Lignin. Nach Prout enthält die Holzſubſtanz

	Vom Buxbaum: Lufttrocken	Vom Buxbaum: Scharf getrocknet	Vom Weidenbaum: Lufttrocken	Vom Weidenbaum: Scharf getrocknet
C	42,7	50,0	42,6	49,8
H^2	57,3	50,0	57,4	50,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

S. 478. Kleber. Den Hauptbeſtandtheil des Waitzenklebers nennt Berzelius, welcher darüber Verſuche

angeſtellt hat, Pflanzenleim; es iſt dieß daſſelbe was Taddei Gliadin genannt hatte. Dieſer Pflanzenleim iſt nicht nur im Waitzen, ſondern auch in den Saamenkörnern anderer Gramineen vorhanden; er löſt ſich nicht nur in Weingeiſt, ſondern auch im Waſſer; übrigens gilt von demſelben alles dasjenige, der Hauptſache nach, was vom Gliadin geſagt wurde. Obgleich der Pflanzenleim in Eſſigſäure und Phosphorſäure auflöslich iſt, ſo bildet er doch mit Mineralſäuren klebrige, in ſaurem Waſſer unlösliche Verbindungen (Berzelius). Mit kauſtiſchen Alkalien bildet der Pflanzenleim auflösliche Verbindungen; ja er iſt ſogar, wenn er im Überſchuße vorhanden iſt, im Stande die Alkalien zu neutraliſiren. Mit Erden und Metalloxyden giebt er unlösliche Verbindungen. Aus ſeinen Auflöſungen in Säuren, ſo wie auch in Alkalien wird der Pflanzenleim durch Queckſilberchlorid und durch Galläpfelaufguß gefällt.

Nach Auflöſung des Pflanzenleims in Alkohol bleibt Pflanzeneiweiß im Rückſtande, welches in ätzender Kalilauge auflöslich iſt und der Hauptſache nach mit dem übereinſtimmt, was Taddei Zymom genannt hat. Dieſer Körper hat eine merkwürdige Affinität zu fetten Ölen, womit derſelbe in Alkohol auflösliche Verbindungen bildet (Bizio).

Marcet fand in Kleber folgendes Beſtandtheils-Verhältniß:

Kohlenſtoff	55,7
Waſſerſtoff	7,8
Stickſtoff	14,5
Sauerſtoff	22,0
	100,0.

Die Hefe beſteht nach Marcet aus:

Kohlenſtoff	30,5
Waſſerſtoff	4,5
Stickſtoff	7,6
Sauerſtoff	57,4
	100,0.

Dieſe Analyſen, wenn ſie ſich als genau beſtättigen, können einigen Aufſchluß geben über den Prozeß der weingeiſtigen Gährung, d. h. der Umwandlung des Zuckers in Alkohol durch Einwirkung des Klebers, wobei derſelbe zu Hefe wird, welche nach Marcet bei weitem weniger Kohlenſtoff, dagegen aber viel mehr Sauerſtoff enthält, als der Kleber.

S. 486. Eiweißſtoff. Verſchiedene Arten aus der Gattung, welche wir unter dieſem Namen aufgeſtellt haben, ſind neuerdings von Soubeiran, Peyen und Henry d. j., ſo wie auch von Braconnot, Fromherz und Gugerts unterſucht worden, woraus ſich ergiebt, daß ſich jede Species von Eiweißſtoff durch beſondere Eigenſchaften unterſcheidet. So z. B. löſt ſich geronnenes Eiweiß aus den Eiern der Vögel wohl in kochender ätzender Kalilauge, aber nicht in ätzendem Ammoniak, während ſich der thieriſche Käſeſtoff (aus der Milch), ſo wie auch der vegetabiliſche Käſeſtoff (aus Mandeln) nach dem Gerinnen auch in ätzendem Ammoniak wieder auflöſt. Der thieriſche Eiweißſtoff unterſcheidet ſich von dem thieriſchen Käſeſtoffe auch dadurch, daß letzterer durch Gährung Käſeoxyd (Apoſepedin) bildet; was bei dem Eiweißſtoffe nicht der Fall iſt. Der vegetabiliſche Käſeſtoff z. B. aus Mandeln und andern emulſiven Pflanzenkörnern, von Döbereiner Amygdalin genannt, unterſcheidet ſich vom thieriſchen Käſeſtoffe wieder dadurch, daß er durch Gährung kein Käſeoxyd erzeugt. Nach Fromherz und Gugerts beſitzt der Käſeſtoff aus Kuhmilch auch die Eigenſchaft ſich in kochendem Weingeiſt aufzulöſen. Dieſe Solution trübt ſich beim Erkalten, behält aber auch in der Kälte noch einen Theil Käſeſtoff in Auflöſung, welche durch Galläpfeltinktur getrübt wird. Der durch Säuren aus der Milch niedergeſchlagene Käſeſtoff löſt ſich gleichfalls vollſtändig in Weingeiſt.

Eine beſondere Art vegetabiliſchen Käſeſtoffs aus den Samen der Leguminoſen wurde von Braconnot unterſucht und mit dem Namen Legumin bezeichnet.

Um dieſes Legumin darzuſtellen, weicht man Erbſen in Waſſer, zerſtößt ſie dann, und ſeiht die Auflöſung, nachdem ſie klar geworden, vom Amylon ab. Dieſe Flüſſigkeit läßt man bei gelinder Wärme abdampfen, wobei ſich das Legumin in weißen, durchſichtigen Häutchen abſondert, welche in Waſſer auflöslich aber unauflöslich in Alkohol ſind. Braconnot löſt es, um es zu reinigen, in verdünnter Salpeterſäure auf, und präcipitirt es mit Alkohol, um das Chlorophyl zu entfernen. Dieſes präcipitirte Legumin wurde dann in ſehr verdünntem Ammoniak aufgelöſt, worauf Braconnot dieſe Solution einkochte, um das Ammoniak wieder zu verflüchtigen, und das Legumin mit Alkohol präcipitirte. In dieſem Zuſtande beſitzt es alkaliſche Eigenſchaften, was vielleicht vom angewandten Ammoniak herrühren mag. Übrigens wird das Legumin, gleich dem Eiweißſtoffe, von alkaliſchen Laugen und von vegetabiliſchen Säuren aufgelöſt, von Mineralſäuren hingegen, ſo wie auch von Gallapfeltinktur, von verſchiedenen Metallſalzen, vom Alkohol, vom Gyps, aus der Auflöſung niedergeſchlagen. Dieſe Niederſchläge enthalten einen Theil des Fällungsmittels, ſie können daher mit Salzen verglichen werden, was wohl auch bei den übrigen Arten von Eiweißſtoff der Fall iſt. Braconnot hat ſich überzeugt, daß das Legumin aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Sauerſtoff und Stickſtoff beſteht.

Eine der merkwürdigſten Eigenſchaften des thieriſchen Käſeſtoffes iſt die Gährung deſſelben und die Bildung von Käſeoxyd (Apoſepedin) (I. 484). Die von Prouſt darüber gemachten Entdeckungen ſind neuerdings von Braconnot wiederholt und größtentheils beſtättiget worden. Dieſer Chemiker fand, daß, wenn Käſeſtoff, welcher durchs Selbſtgerinnen der Milch erzeugt wurde, mit

Waſſer gemengt, bei einer Temperatur von 20 bis 30° C. ſich ſelbſt überlaſſen bleibt, die Bildung des Käſeoxyds ſchon nach einem Monate größtentheils vollendet iſt, daß ſich nach dieſer Zeit der anfangs faulige Geruch wieder merklich vermindert, und daß nun die Flüſſigkeit, welche ſäuerlich reagirt, das Käſeoxyd aufgelöſt enthält. Wenn man es durch Abdampfen der Auflöſung bis zur Syrupsconſiſtenz, durch Behandlung mit Alkohol und Knochenkohle völlig rein darſtellt, ſo nimmt es bei langſamem Abdampfen und Erkalten der concentrirten Auflöſung einige Kryſtallgeſtalt an, indem es in dendritiſchen Verzweigungen, welche an den Wänden des Gefäßes emporkriechen, erſcheint. Übrigens iſt das Käſeoxyd blendend weiß, ſchwerer als Waſſer, leicht zerreiblich, ohne Geruch und von einem ſchwach bitterlichen Geſchmacke. Die wäſſerige Auflöſung des Käſeoxyds erleidet in gelinder Wärme bald eine Zerſetzung; ſie trübt ſich, läßt Flocken fallen, und verbreitet wieder einen ſehr ſtinkenden fauligen Geruch. Kochender Alkohol löſt das Käſeoxyd ſehr ſchwer auf; beim Erkalten fällt es aus dieſer Auflöſung als ein ſehr lockeres, weißes Pulver nieder. Da dieſes merkwürdige Produkt der Fäulniß des Käſes wenig Sauerſtoff beſitzt, ſo hält Braconnot den von Prouſt gewählten Namen Käſeoxyd für unpaſſend und ſchlägt dafür den Namen Apoſepedin (von ἀποσηπεδών Fäulnißprodukt) vor. Prouſt hatte gefunden, daß der bei der Reinigung des Apoſepedins gebrauchte Alkohol ein Ammoniakſalz aufgelöſt enthielt, wovon er die Säure Käſeſäure genannt hat. Braconnot zeigte nun, daß dieſe nichts anderes iſt, als eine mit thieriſcher Materie verbundene Eſſigſäure.

S. 491 und 524. In der Reihe der flüchtigen Säuren iſt die Chodeſäure wieder auszuſtreichen. Auch die Meniſpermſäure (S. 491. Z. 22. und S. 539) iſt nichts anderes als Äpfelſäure.

S. 494. Eſſigſäure. Als Hydrat beſteht ſie nach Prout aus 1 Äq. Kohlenſtoff 47,05

3 „ Waſſer 52,95

100,00.

Damit ſtimmt auch Berzelius überein, nach welchem die Eſſigſäure aus $C^4 H^6 O^3$ beſteht.

S. 496. Die Ameiſenſäure beſteht nach Berzelius aus $C^4 H^4 O^6$ oder $C^2 H^2 O^3$.

S. 501. Die Bernſteinſäure aus $C^4 H^4 O^3$. Vergleicht man dieſe Conſtitution mit jener der Eſſigſäure, ſo iſt leicht begreiflich, daß letztere in Bernſteinſäure verwandelt werden kann, ſobald man ihr 3 Äq. Waſſerſtoff entzieht. Wenn alſo Beißenhirtz dadurch Bernſteinſäure erzeugt hat, daß er eſſigſauren Kalk mit Braunſtein und conc. Schwefelſäure der Deſtillation unterwarf, ſo ſcheint der Sauerſtoff des Braunſteins jenen Waſſerſtoffüberſchuß gebunden zu haben.

S. 503. Die Benzoeſäure beſteht nach Berzelius aus $C^{15} H^{12} O^{13}$.

S. 507. Die Gallusſäure aus $C^6 H^6 O^3$. Der Gerbſtoff oder die Tanninſäure (S. 610.) aus $C^3 H^3 O^2$ oder $C^6 H^6 O^4$. Wenn dieſe Analyſen richtig ſind, ſo differiren beide nur um 1/2 Äq. Sauerſtoff, und es läßt ſich erklären, wie Tannin in Gallusſäure übergehen kann.

S. 513. Die Kampferſäure beſteht aus $C^5 H^4 O^2$.

S. 514. Die Korkſäure aus $CH^4 O$.

S. 517. Die waſſerfreie Oxalſäure beſteht aus $C^2 O^3$. Im kryſtalliſirten Zuſtande enthält ſie nach Prout in 100 Theilen

Kohlenſtoff 19,04
Waſſer 42,85
Sauerſtoff 38,11.

S. 520. **Weinſteinſäure.** In dieſer fand Prout

Kohlenſtoff	32
Waſſer	36
Sauerſtoff	32
	100.

Nach Berzelius beſteht ſie aus $C^4 H^5 O^5$. Gay-Luſſac hat eine neue Pflanzenſäure unterſucht, welche bei der Abſcheidung der Weinſteinſäure aus weinſteinſaurem Kalk erhalten worden war. Dieſe neue Säure iſt kryſtalliſirbar und weniger in Waſſer löslich als die Weinſteinſäure. Kalkwaſſer wird davon in weißen Flocken gefällt; dieſer Niederſchlag in Salzſäure aufgelöſt, wird auf Zuſatz von Ammoniak neuerdings präcipitirt; was bei einer Auflöſung des weinſteinſauren Kalks in Salzſäure nicht der Fall iſt. Mit Kali bildet die neue Säure ein ſaures, in Waſſer ſchwer auflösliches Salz, wie die Weinſteinſäure. Auch bei der zerſtörenden Deſtillation und in ſtöchiometriſcher Hinſicht verhält ſie ſich wie die Weinſteinſäure. Von der Oxalſäure unterſcheidet ſie ſich vorzüglich dadurch, daß ſie wohl mit ſalzſaurem und ſalpeterſaurem Kalk einen Niederſchlag bildet, den ſchwefelſauren Kalk aber nicht zerſetzt.

S. 522. Die **Citronenſäure** beſteht nach Prout aus:

Kohlenſtoff	34,28
Waſſer	42,85
Sauerſtoff	22,87
	100,00.

Nach Berzelius berechnet ſich die Zuſammenſetzung derſelben auf CHO.

S. 325. **Mekonſäure.** Nach Hare gewinnt man ſie am vortheilhafteſten, wenn man den wäſſerigen Opium-Auszug mit eſſigſaurem Bleioxyd fällt, und das niedergefallne mekonſaure Bleioxyd mit Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt.

S. 526. **Honigſteinſäure.** Nach der von Klaproth befolgten Methode bereitet iſt ſie immer mit Thon-

erde verunreiniget; und nach der von **Vauquelin** angegebenen Bereitungsart enthält ſie Kali. **Wöhler** hat dieſe Säure auf folgende Weiſe rein dargeſtellt: Fein gepulverter Honigſtein wird mit einer conc. Auflöſung von kohlenſaurem Amoniak behandelt, wobei honigſteinſaures Ammoniak entſteht und die Kohlenſäure entweicht. Hierauf wird die Flüſſigkeit gekocht, um das überſchüßige Ammoniak zu verflüchtigen, dann filtrirt und zur Kryſtalliſation abgedampft. Die reinſten Kryſtalle werden in Waſſer aufgelöſt und mit eſſigſaurem Blei zerſetzt, wobei honigſteinſaures Bleioxyd unauflöslich niederfallt. Dieſer Niederſchlag in Waſſer gerührt und mit Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt, liefert reine Honigſteinſäure, welche ſich im Waſſer auflöſt und durch Verdunſtung der Flüſſigkeit als weißes kryſtalliniſches Pulver erhalten wird. Löſt man dieſes in Weingeiſt auf, ſo kann man die Säure durch langſame Verdampfung des Alkohols auch in nadelförmigen Kryſtallen erhalten, welche luftbeſtändig und in Waſſer und Weingeiſt auflöslich ſind. Der Geſchmack der reinen Honigſteinſäure iſt ſauer. Man kann dieſe Säure ziemlich ſtark erhitzen, bevor ſie ſich, ohne zu ſchmelzen, verkohlt; wobei ſich kein brenzlicher Geruch entwickelt. Auch wird die Honigſteinſäure weder von der conc. Schwefelſäure noch von der Salpeterſäure zerſetzt. In dieſer Hinſicht, ſo wie in ihrem übrigen Verhalten hat ſie alſo die größte Ähnlichkeit mit der Oxalſäure; **Wöhler** vermuthet daher mit Grund, daß bei der Zerſetzung vegetabiliſcher Subſtanzen mittelſt Salpeterſäure auch Honigſteinſäure gebildet werden könnte. Mit Alkohol gekocht bildet ſie, wie die meiſten übrigen Säuren eine Art Weinſäure, nämlich ein ſaures honigſteinſaures Weinöl.

S. 529. Die **Krokonſäure** berechnet ſich auf C^5HO^4.

S. 533. Die Äpfelſäure wurde von **Fromherz** und und **Prout** neuerdings analyſirt; ſie iſt zuſammengeſetzt aus

	Nach Frommherz.	Nach Prout.	
C	29,29	40,68	40,68 C
H	4,75	5,08	45,76 $\dot{H}^2$
O	65,94	54,24	13,56 O
	99,98	100,00	100,00

Da es äußerſt ſchwierig iſt, die Äpfelſäure rein zu erhalten, und da es vielleicht ſpecifiſch verſchiedene Säuren ſind, die mit demſelben Namen bezeichnet werden, ſo konnte es kaum anderſt kommen, als daß die Reſultate aller bisherigen Analyſen ſehr weit von einander abweichen. Prout hat ſeine Äpfelſäure aus Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) bereitet, und das damit dargeſtellte äpfelſaure Blei zur Analyſe gewählt; er hat aber auch das damit bereitete äpfelſaure Kupfer, ſo wie auch den äpfelſauren Kalk analyſirt, und aus den Ergebniſſen das Mittel berechnet. Frommherz, welcher ſeine Analyſe gleichfalls mit geſchmolzenem äpfelſauren Blei veranſtaltete, hat vielleicht die Säure aus Äpfeln, oder aus Hauslauch, oder aus einem andern Vegetabile dazu verwendet. Übrigens berechnet dieſer Chemiker das ſtöchiometriſche Verhältniß der Elemente bei der Äpfelſäure auf 3,5 Äq. C + 3,5 Äq. H + 6 Äq. O oder auf $C^7 H^7 O^{12}$ (das Waſſer zu $\dot{H}$ angenommen). Betrachten wir aber das Waſſer nach Berzelius als $\dot{H}^2$ ($\underline{H}$), ſo läßt ſich die Äpfelſäure nach dieſer Analyſe beinahe auf $C^4 H^7 O^6$ berechnen.

§. 533. **Milchſäure.** Obgleich ſie ſich von der Eſſigſäure auffallend unterſcheidet, und ganz andere Verbindungen bildet als dieſe, ſo geht doch aus allen neuern Verſuchen mit größter Wahrſcheinlichkeit hervor, daß ſie nichts anderes als eine Verbindung der Eſſigſäure mit einer thieriſchen Subſtanz iſt, welche ſie fixirt und ihr überhaupt die Eigenſchaften ertheilt, wodurch ſie ſich charakteriſirt. Die Milchſäure ſcheint alſo von der Eſſigſäure unge-

fähr eben ſo weit verſchieden zu ſeyn, wie die Schwefelweinſäure von der Hypoſchwefelſäure.

S. 543. Schleimſäure. Nach Berzelius beſteht ſie aus $C^3 H^5 O^4$. Prout fand in 100 Theilen derſelben

	Kohlenſtoff	33,33
	Waſſer	44,44
	Sauerſtoff	22,22.

Dieß Reſultat ſtimmt mit der frühern Analyſe, welche Gay-Luſſac und Thenard angeſtellt hatten, ſehr nahe überein.

S. 546. Schwefelweinſäure. Es iſt bereits weiter oben (S. 62.) bemerkt worden, daß dieſe Säure nichts anderes iſt, als ein ſaures hypoſchwefelſaures Weinöl, und mit andern Salzbaſen neutraliſirt, eine Art Doppelſalze bildet, welche von dem einfachen Salze der Hypoſchwefelſäure ſehr verſchieden ſind. Nach Dumas und Boullay beſteht die Schwefelweinſäure aus 1 Äq. Hypoſchwefelſäure, 2 Äq. Weinöl und 5 Äq. Waſſer, oder im waſſerfreien Zuſtande aus 1 Äq. Hypoſchwefelſäure, 4 Äq. Kohlenſtoff und 6 Äq. Waſſerſtoff oder in einem andern Ausdrucke aus $S^2 C^4 H^6 O^5$, oder in 100 Theilen aus

Hypoſchwefelſäure	72,70
Kohlenſtoff	24,28
Waſſerſtoff	3,02.

S. 547. Schwefelnaphthalinſäure. Dieſe von Faraday entdeckte Verbindung des Naphtalins (S. 54.) mit Schwefelſäure (oder wahrſcheinlicher Hypoſchwefelſäure) reiht ſich zunächſt an die Kohlenwaſſerſtoffſchwefelſäuren an. Sie bildet ſich ſchon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Naphthalin mit Schwefelſäure in Berührung kömmt, am leichteſten aber, wenn 1 Theil conc. Schwefelſäure mit 2 Theilen Naphthalin ſo weit erhitzt wird, bis letzteres ſchmilzt, worauf man das Ganze unter einander ſchüttelt. Durch Behandlung mit Waſſer wird die Schwefelnaphthalinſäure aufgelöſt und der

Überſchuß von Naphthalin ausgeſchieden. — Die neue Säure verbindet ſich mit Alkalien ohne zerſetzt zu werden, und bildet, wie die Schwefelweinſäure, mit Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd u. ſ. w. brennbare in Waſſer und Alkohol auflösliche Salze. Aus dem Barytſalze läßt ſie ſich mittelſt Schwefelſäure rein darſtellen. Bei gewöhnlicher Temperatur iſt ſie feſt, kryſtalliniſch weiß, bei der Siedehitze des Waſſers ſchmelzbar; bei höherer Temperatur wird ſie in Naphthalin, ſchwefelichte Säure, Waſſer und Kohle zerſetzt. An einer Flamme läßt ſie ſich entzünden; an der Luft zieht ſie Feuchtigkeit an. Der Geſchmack iſt bitterlich ſauer. Nach Faraday beſteht die Schwefelnaphthalinſäure aus 2 Äq. Schwefelſäure, 20 Äq. Kohlenſtoff und 8 Äq. Waſſerſtoff. Es iſt jedoch ſehr wahrſcheinlich, daß die Schwefelſäure nicht als ſolche darin vorhanden iſt.

Bevor wir die Kohlenwaſſerſtoffſäuren verlaſſen, wollen wir noch einige derſelben, welche ſeit Kurzem entdeckt und zum Theil noch problematiſch ſind, kurz anführen; nämlich folgende:

Flechtenſäure (Acidum lichenicum). Berzelius hatte bei ſeiner Analyſe der isländiſchen Flechte gefunden, daß ſie eine Säure enthält, welche mit Eiſenoxydſalzen eine röthliche Farbe hervorbringt; weßhalb er ſie für Gallusſäure hielt. Pfaff zeigte jedoch ſpäter, daß ſie ſich von dieſer weſentlich unterſcheidet; daher nannte er ſie Flechtenſäure. Sie giebt mit Baryt, Strontian und Zinkſalzen weiße Niederſchläge; mit ſalzſaurem Mangan einen hellbräunlichen Niederſchlag, mit eſſigſaurem Silber einen weißen Präcipitat, welcher ſeine Farbe nicht leicht verändert.

Solanſäure (Acidum solanicum). Peſchier fand, daß des Solanin in verſchiedenen Solanumarten an eine beſondere Säure gebunden iſt, welche kryſtalliſirbare, aber zerfließliche Salze bildet.

Elſenichſäure (Acidum selini). Bei der Analyſe der Wurzel von Selinum palustre, welche gegen Epilepſie empfohlen worden war, will Peſchier gleichfalls eine neue Säure gefunden haben.

Zuminſäure. Collard und Martigny bezeichnen mit dieſem Namen die Säure, welche ſich beim Sauerwerden eines mit Waſſer verdünnten Stärkkleiſters bildet. Sie hat einen ſehr ſauren Geſchmack, kryſtalliſirt nicht, bildet mit Natron ein gummiähnliches, in Weingeiſt auflösliches Salz; auch der zuminſaure Baryt iſt von gummiähnlichem Anſehen; mit Amoniak, Kali und Eiſenoxyd bildet dieſe Säure undeutliche Kryſtalle; mit Kalk und Magneſia körnig-kryſtalliniſche Verbindungen; Zinkſalze, als concentrirte Auflöſungen, werden von der Zuminſäure gefällt. Höchſt wahrſcheinlich iſt dieſe Zuminſäure, wie die Milchſäure, nichts anderes als eine verlarvte Eſſigſäure.

Amylonſäure. Dieſe neue Säure hat Tünnermann auf folgende Weiſe dargeſtellt: Gleiche Theile Amylon, Braunſtein und Waſſer wurden in einer Tubulatretorte zum Sieden erhitzt; hierauf goß er 3 Theile conc. Salzſäure dazu, wobei ſtarkes Aufſchäumen ſtatt fand, und bewerkſtelligte bei angemeſſenem Feuer die Deſtillation. Das Deſtillat enthielt die Amylonſäure nebſt Salzſäure. Um letztere abzuſcheiden wurde die Flüſſigkeit mit Kalk neutraliſirt und zur Kryſtalliſation abgedampft. Der amylonſaure Kalk kryſtalliſirte beim Erkalten der concentrirten Flüſſigkeit, während der ſalzſaure Kalk in der Mutterlauge blieb. Der amylonſaure Kalk wurde durch wiederholtes Auflöſen und Kryſtalliſiren gereiniget, bis derſelbe, mit Silberſolution geprüft, keinen Chlorgehalt mehr anzeigte, dann mit Schwefelſäure zerlegt. Hierauf nahm Tünnermann auf 100 Theile amylonſauren Kalk 73 Theile conc. Schwefelſäure, welche mit dem doppelten ihres Gewichts Waſſer verdünnt war, und unterwarf dieſe Miſchung aus einer

Retorte der Deſtillation. Das Deſtillat war verdünnte Amylonſäure, welche folgende Eigenſchaften beſitzt.

Sie iſt eine ſehr ſaure flüchtige Flüſſigkeit von einem ſtechenden, der Blauſäure etwas ähnlichen Geruch; ſie bildet mit Salzbaſen neutrale, zum Theil zerfließliche und zum Theil ſchwer lösliche Salze, welche meiſtens einen bitterlichen Geſchmack beſitzen, und von Schwefelſäure, Salpeterſäure, Salzſäure u. ſ. w. zerſetzt werden. In der Glühhitze zerſetzen ſich die amylonſauren Salze in Carbonate und Kohle. Das amylonſaure Ammoniak, ſo wie auch das amylonſaure Natron kryſtalliſirt blätterig; das amylonſaure Kali iſt zerfließlich. Mit Baryt bildet die Amylonſäure ein in 4 ſeitigen Prismen, mit Kalk ein in Octaedern, mit Magneſia ein in Blättchen kryſtalliſirbares Salz. Alle dieſe Verbindungen ſind in Waſſer und Weingeiſt auflöslich. Silber und Gold werden aus ihren Auflöſungen von den neutralen amylonſauren Alkalien reguliniſch ausgeſchieden.

Was die chemiſche Conſtitution der Amylonſäure betrifft, ſo müſſen darüber erſt noch wiederhohlte Verſuche entſcheiden. Tünnermann erhielt bei 2 Verſuchen folgende Reſultate:

Kohlenſtoff	38,57	42,5
Sauerſtoff	61,43	57,5
	100,00	100,0.

Dieſem zu Folge enthält die waſſerfreie Amylonſäure, wie ſie in einigen Metallſalzen enthalten iſt, keinen Waſſerſtoff; und in dieſer Hinſicht reiht ſie ſich an Kohlenſäure und Oxalſäure.

§. 548. Die Kohlenſtickſtoffſäuren, und darunter ganz vorzüglich die Kyanſäuren, ſind in der neuern Zeit vielſeitigen und ſorgfältigen Unterſuchungen unterworfen worden, wovon wir hier nur das Wichtigſte bemerklich machen können.

S. 552. Kyanſäure. Die Abänderung des ſtöchiometriſchen Ausdrucks für den Stickſtoff hat auch eine Abänderung der Formel für die Kyanſäure zur Folge, welche nun als $C^2 N^4 O$ zu betrachten iſt.

S. 556 und 557. Die Hydrokyanſäure, welche aus gleichen Äquivalenten von C, N und H beſteht, verhält ſich zu den Alkalien, Erden und Metalloxyden ganz nach der Analogie der Hydrochlorſäure, Hydrobromſäure, Hydrjodſäure und Hydrofluorſäure; und wir dürfen mit vieler Wahrſcheinlichkeit annehmen, daß ſich jederzeit der Sauerſtoff der Salzbaſis mit dem Waſſerſtoff der Hydrokyanſäure zu Waſſer verbindet, und daß alle ſogenannten blauſauren Salze nichts anderes als Kyanide (Kyanmetalle) ſeyen.

S. 558. Chlorkyanſäure. Das Chlor ſcheint ſich mit Kyan in zwey verſchiedenen Verhältniſſen verbinden zu können, wie aus neuern von Serullas angeſtellten Unterſuchungen hervorgeht. Dieſer Chemiker fand, daß trocknes Chlorgas und trocknes Kyangas nicht auf einander wirken, daß aber, wenn Waſſer zugleich im Spiele iſt, unter Einfluß des Sonnenlichtes eine gelbe ölige Subſtanz gebildet wird, welche nach Gay-Luſſac ein Chlorkyan iſt, und auch dadurch entſteht, daß die Sonnenſtrahlen auf ein Gemiſch von Chlor und Hydrokyanſäure einwirken. Wenn man Chlorgas im Dunkeln auf feuchtes, oder in Waſſer gelöſtes Kyanqueckſilber wirken läßt, ſo entſteht eine kryſtalliniſche Verbindung von Chlor und Kyan. Dieſes Chlorkyan erhält man am beſten, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Maßflaſche 5 bis 6 Gram gepulvertes Kyanquekſilber und ſo viel Waſſer bringt, daß ein Brei entſteht, und hierauf das Ganze an einen dunklen Ort ſtellt. Nach einiger Zeit findet man in der Flaſche Queckſilberchlorid und Chlorkyangas, welches durch ſtarke Erkältung kryſtalliniſch erſtarrt. Bei 18° C erſcheint es

in durchſichtigen Nadeln kryſtalliſirt; bei 12° bis 15° C iſt es tropfbar flüſſig, durchſichtig und farblos; bei etwas erhöhter Temperatur dehnt es ſich zu Gas aus.

Übrigens beſitzt dieſes Chlorkyan, wie ſchon Gay-Luſſac bemerkt hat, einen unerträglichen, zu Thränen reizenden Geruch, es iſt ſehr ätzend-giftig, und bringt auf der Haut Schmerzen hervor. 1 Vol. Waſſer löſt bei + 20 C 25 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 und 1 Vol. Äther 50 Vol. Chlorkyangas auf. Auf Lakmus, Curcumä und ſalpeterſaures Silber wirkt das Chlorkyan nicht. Wenn man auf das Kyanqueckſilber in Chlorgas, oder auf ein Gemiſch von Chlorgas und Kyan nebſt etwas Waſſer die Sonnenſtrahlen einwirken läßt, ſo bildet ſich die oben bemerkte gelbe ölige Flüſſigkeit, welche nach Serullas aus Chlorkohlenſtoff und Chlorſtickſtoff beſteht, und höchſt wahrſcheinlich ein Chlorkyan in einem andern Verhältniſſe iſt.

S. 559. Vor §. 152 iſt Folgendes einzuſchalten.

§. 151. a.

Bromkyanſäure, Bromkyan, Cyanuretum Bromii.

1. Darſtellung. Dieſe Verbindung hat Serullas auf ähnliche Weiſe dargeſtellt wie das Jodkyan. Er brachte nämlich in eine kleine Tubulatretorte 2 Theile trockenes Queckſilberkyanid, umgab die Retorte mit einem erkältenden Mittel und goß einen Theil Brom hinein, worauf ſogleich eine ſehr lebhafte Wirkung und Bildung von Bromqueckſilber und Bromkyan erfolgte. Letzteres kryſtalliſirte im obern Theil der Retorte. Durch gelinde Wärme wurde es in die erkältete Vorlage übergetrieben.

2. Eigenſchaften. Das Bromkyan kryſtalliſirt theils in farbloſen durchſichtigen Würfeln, und theils in langen zarten Nadeln. Der Geruch deſſelben iſt ganz dem des Jodkyans ähnlich, ſehr ſtechend und noch durchdringender,

Auch iſt es flüchtiger; bei + 15° C nimmt es Gasform an. Die Löslichkeit in Waſſer und Alkohol iſt beim Bromkyan gleichfalls größer als beim Jodkyan. Mit Kali bildet es Brom- und Kyankalium. Da dieſes offenbar durch Waſſerzerſetzung erfolgt, und zugleich der Sauerſtoff des Kali in Wirkſamkeit bleibt, ſo wird vielleicht auch kyanſaures Kali gebildet. Daß das Bromkyan höchſt giftig iſt, läßt ſich aus ſeinen Beſtandtheilen leicht einſehen.

S. 562. Schwefelblauſäure. Die von Henry und Garot im Senf und in andern Cruciferen entdeckte ſchwefel- und stickſtoffhaltige Säure, welche für eigenthümlich gehalten und Schwefelſenfſäure genannt worden war (S. 579), ſcheint nach den von Hornemann darüber angeſtellten Verſuchen nichts anderes als Schwefelblauſäure in Verbindung mit Ammoniak zu ſeyn. Übrigens iſt die chemiſche Conſtitution der Schwefelblauſäure nach Berzelius $CN^2 H^2 S^2$ und jene des Schwefelkyans CNS.

S. 563. Selenkyan. Eine Verbindung deſſelben mit Queckſilber hat Trommsdorff dargeſtellt, indem er gleiche Gewichte Selen und Kyanqueckſilber zuſammenmengte und in einer Retorte einer mäßigen Glühhitze ausſetzte. Es ſublimirte ſich die genannte Verbindung als eine ſpießglanzgraue, metalliſch glänzende Maſſe.

S. 573. Cholſäure. Thiedemann und Gmelin haben bei der chemiſchen Unterſuchung der Rindsgalle eine neue ſtickſtoffhaltige Säure entdeckt, welche darin als ſalzige Verbindung vorhanden iſt. Man kann ſie auf folgende Weiſe darſtellen: Das alkoholiſche Gallenextract wird in Waſſer aufgelöſt und mit baſiſchem eſſigſauren Blei präcipitirt. Dieſer Niederſchlag wird in Waſſer gerührt, welches mit Eſſigſäure vermiſcht iſt, und durch hineingeleitetes Schwefelwaſſerſtoffgas zerſetzt. Das entſtandene Schwefelblei, wobei ſich auch die Cholſäure befin-

det, wird mit Alkohol behandelt, welcher die Säure auflöſt. Durch Verdunſtung des Alkohols kann ſie für ſich erhalten werden.

Sie erſcheint als ein zartes weißes Pulver, oder auch als nadelförmige Kryſtalle. Der Geſchmack iſt ſüßlich, etwas ſcharf. In kaltem Waſſer iſt die Cholſäure wenig, aber im kochenden Waſſer etwas mehr auflöslich; vorzüglich leicht wird ſie vom Alkohol, auch vom Äther aufgelöſt, und die Auflöſung röthet das Lakmus. Mit Alkalien bildet ſie neutrale, ſüß ſchmeckende Salze, das cholſaure Ammoniak iſt gummiähnlich; das Natronſalz aber hat Fähigkeit zu kryſtalliſiren. Die cholſauren Alkalien werden übrigens von den ſalzigen Auflöſungen der alkaliſchen Erden und Metalloxyde nicht gefällt. Nur das baſiſche eſſigſaure Blei wird davon getrübt. Von Mineralſäuren aber werden ſie zerſetzt, und es präcipitirt ſich die Cholſäure als ein zartes weißes Pulver. Beim Erhitzen iſt dieſe Säure ſchmelzbar und brennbar.

S. 575. Harnſäure. Die chemiſche Conſtitution derſelben berechnet ſich auf $C^6 N^4 H^2 O^3$.

Oxydirte Harnſäure. Nach Quesneville d. J. erhält man ſie am beſten auf folgende Weiſe: Ein Theil gepulverte Harnſäure wird in einem mit Eis umgebenen Kolben mit 2 Theilen Salpeterſäure von 34° B verdünnt, mit 2 Theilen Waſſer übergoſſen, und ſo in der Kälte aufgelöſt. Die Solution wird hierauf mit Ammoniak geſättiget, und mit baſiſch eſſigſaurem Blei gefällt. Man erhält dadurch einen prächtig roſenrothen Niederſchlag von oxydirt harnſaurem Blei, welcher in Waſſer gerührt und mit Schwefelwaſſerſtoffgas zerſetzt wird, um die oxydirte Harnſäure wieder in Freiheit zu ſetzen. Die Auflöſung derſelben beſitzt eine ſehr ſchöne Roſenfarbe, ſo lange kein Überſchuß von Schwefelwaſſerſtoff in der Flüſſigkeit vorhanden iſt. Will man ſie völlig ungefärbt erhalten, ſo

darf man nur Schwefelwaſſerſtoff in Überſchuß hineinſtrömen laſſen. Im rothen Zuſtande erſcheint die Säure als roſenrothes Pulver, welches im Alkohol wenig auflöslich iſt. Die weiße Säure hingegen iſt in Alkohol löslicher.

S. 578. Die Pyroharnſäure berechnet ſich als eine Zuſammenſetzung aus $C^4 N^2 H^{16} O^6$.

S. 584. Indigo. Nach Berzelius enthält der im Handel vorkommende Indig: 1) einen kleberartigen Stoff (Pflanzenleim nach Berzelius), in Salzſäure und Eſſigſäure auflöslich; 2) einen braunen ulminartigen Färbeſtoff in Kalilauge auflöslich; 3) einen rothen in Alkohol auflöslichen Färbeſtoff und endlich 4) reinen Indigo, von Berzelius Indigblau genannt. Es iſt ſchwierig den Indig durch Behandlung mit Waſſer, Salzſäure, Kalilauge und Alkohol gänzlich zu reinigen, weil ein Theil der fremdartigen Stoffe nebſt Sand und anderem Schmutz dabei zurückbleibt. Um alſo den Indig völlig rein darzuſtellen, muß man ihn nach vorläufiger Behandlung mit den genannten Auflöſungsmitteln zu einem feinen Pulver zerreiben, mit dem doppelten Gewichte ätzenden Kalkes, welcher kurz ehevor gelöſcht worden war, vermengen und in eine Flaſche bringen, welche ungefähr das 150fache das Indigo aufzunehmen vermag. Man füllt dann die Flaſche mit ſiedend heißem Waſſer und ſchüttelt alles gut unter einander. Hierauf ſetzt man, 2/3 von dem Gewichte des Kalks ſchwefelſaures Eiſenoxydul hinzu, welches ehvor zu Pulver zerrieben oder in etwas heißem Waſſer aufgelöſt worden war, verkorkt die Flaſche luftdicht, und ſchüttelt ſie. Sodann läßt man ſie einige Stunden an einem warmen Orte ſtehen bis die Flüſſigkeit eine reine citronengelbe Farbe angenommen hat, und ſo eine Auflöſung des desoxydirten Indigs enthält. Statt Kalk kann man auch ätzendes Kali nehmen. Die klare Flüſſigkeit nimmt man mittelſt eines Hebers aus der Flaſche und über-

gießt den Rückſtand aufs Neue mit heißem Waſſer, wodurch eine neue Indigſolution erhalten wird. Die klar filtrirte Auflöſung zieht an der Luft raſch Sauerſtoff an, und es ſcheidet ſich ſo wieder oxydirter Indig als blaue Flocken ab, welche mit Waſſer ausgewaſchen und getrocknet werden, und das reine Indigblau darſtellen.

In ganzen Stücken hat es einen Stich ins Purpurrothe, und einen eigenen Metallglanz, der beim Drücken oder Reiben kupferähnlich wird. Im gepulverten Zuſtande aber iſt es blau. Obgleich dieſes Indigblau in Waſſer, Alkohol, Äther, Ölen, verdünnten Säuren, welche nicht zerſtörend darauf einwirken, und in Alkalien unauflöslich iſt, ſo färbt ſich doch kochender Alkohol, kochendes Terpentinöl und Olivenöl damit blau, allein beim Erkalten fällt die geringe Menge Indig, welche ſich aufgelöſt hatte, wieder aus der Flüſſigkeit nieder. Körper, welche eine ſtarke Affinität zum Sauerſtoffe beſitzen, z. B. ſchwefelichte Säure, phosphorichte Säure, Schwefelkalium, Schwefelcalcium, Schwefelantimon uud Schwefelarſenik in ätzender Kalilauge aufgelöſt, ganz beſonders aber Eiſenoxydulhydrat, Eiſenfeilſpäne, Zinnoxydulſalze, Kaliumamalgam, gährende vegetabiliſche Körper u. ſ. w. entziehen dem Indig Sauerſtoff, wodurch er gelb und auflöslich wird. Körper hingegen, welche eine ſehr ſtarke Verwandtſchaft zum Waſſerſtoff beſitzen, wie Chlor, Brom und Jod, färben den Indig gleichfalls gelb und zerſetzen ihn auf eine Weiſe, daß derſelbe nicht mehr mit blauer Farbe hergeſtellt werden kann. Schwefel und Phosphor (wahrſcheinlich auch Selen) können aber weder verbindend noch zerſetzend darauf einwirken.

Wenn man eine alkaliſche Auflöſung des desoxydirten Indigs mit einigen Tropfen Schwefelſäure oder conc. Eſſigſäure vermiſcht, dann die Flaſche ſogleich wieder verſtopft, ſo bewirkt die Säure einen reichlichen weißen, flockigen Präcipitat, welcher anfangs aus ſchimmernden kryſtal-

liniſchen Schuppen beſteht, beim Überſchuß der Säure aber flockig wird, und ſich ins Grüne zieht; dieſes iſt desoxydirter Indig im freien Zuſtande. Wenn man denſelben auf ein Filter bringt und mit ausgekochtem und wieder erkalteten Waſſer in einem vor dem Zutritt der atmoſphariſchen Luft verwahrten Gefäße ausſüßt, ſo nimmt der Indig allmählig eine graugrüne Farbe an. Berzelius hat dieſen desoxydirten Indig, nach gehörigem Auswaſchen bei abgehaltener Luft zwiſchen Flußpapier gepreßt und dann im luftleeren Raum über concentrirter Schwefelſäure getrocknet, und denſelben auf dieſe Weiſe als eine zuſammenhängende graulich-weiße Maſſe erhalten, welche einiges kryſtalliniſches Gefüge, einen gewißen Seidenglanz, keinen Geruch und keinen Geſchmack beſaß, weder ſauer noch alkaliſch reagirte, in Waſſer unauflöslich war, aber vom Alkohol und Äther mit gelber Farbe aufgelöſt wurde. Dieſe Auflöſung wurde an der atmoſphäriſchen Luft blau und ließ oxydirten Indig fallen. Lufthaltiges Waſſer macht den desoxydirten Indig blau. Wird derſelbe im feuchten Zuſtande mehrere Stunden der Luft ausgeſetzt, ſo nimmt er eine Purpurfarbe an. Im trocknen Zuſtande aber zieht er nur langſam Sauerſtoff aus der Luft an, um nach und nach wieder blau zu werden. Erhitzt man den desoxydirten Indig im luftleeren Raum, ſo wird er zerſetzt; es verflüchtiget ſich Waſſerdampf und etwas Indigblau; im Rückſtande bleibt Kohle zurück.

Mit verdünnten Säuren ſcheint ſich der desoxydirte Indig nicht zu verbinden; allein von concentrirter Schwefelſäure wird er augenblicklich mit dunkler Purpurfarbe aufgelöſt, wobei ein Antheil der Säure Sauerſtoff abzugeben und in ſchwefeligte Säure verwandelt zu werden ſcheint. Mit Alkalien verbindet ſich der desoxydirte Indig bekanntlich ſehr begierig, indem er damit gelbe Auflöſungen bildet. Auch die kohlenſauren Alkalien ſind im Stande, denſelben

aufzulöſen. Übrigens verbindet ſich der desoxydirte Indig nicht nur mit Alkalien, mit Kalk, Baryt und Magneſia, ſondern auch mit Alaunerde, mit Bleioxyd, mit Zinn- und Eiſenoxydul, ſo wie auch mit andern Metalloxyden. Dieſe Verbindungen erhält man als weiße Niederſchläge, wenn man in eine alkaliſche Indigſolution ein Metallſalz bringt. Auch dieſe weißen metalliſchen Verbindungen des Indigs werden an der Luft ſchnell blau.

Aus allen dieſen Eigenſchaften ergiebt ſich, daß der desoxydirte Indig viele Analogie mit dem Kyanogen hat und gegen Salzbaſen wie eine Säure ſich verhält, mithin den von Döbereiner gewählten Namen Iſatinſäure ſehr wohl verdient. Nach den bisherigen Analyſen des blauen Indigs (§. 587) ergiebt ſich zwar, daß ſich derſelbe als eine Verbindung von $C^8 N H^4 O$ verhält; allein es iſt nicht unwahrſcheinlich, daß der Sauerſtoff der Luft bei der Oxydation des in einer alkaliſchen Lauge aufgelöſten Indigs ſich nur mit 2 Äq. Waſſerſtoff verbindet; ſo, daß derſelbe eigentlich gar nicht zur Conſtitution des Indigs gehört, und daß ſich der ſogenannte oxydirte Indig nur dadurch von der Iſatinſäure unterſcheidet, daß erſterer um 2 Äq. Waſſerſtoff weniger enthält, ſo daß darin der Kohlenſtickſtoff überwiegend iſt.

§. 587. Indigbitterſäure, Kohlenſtickſtoffſäure. Über die Veränderung, welche der Indig durch Oxydation mittelſt Salpeterſäure erleidet, hat Liebig eine Reihe ſehr lehrreicher Verſuche angeſtellt, woraus unter andern hervorgeht, daß das reine Indigbitter durchaus keine Salpeterſäure enthält, und hinſichtlich ſeiner chemiſchen Eigenſchaften den Kohlenſtickſtoffſäuren angereiht werden muß, weßhalb er es auch Kohlenſtickſtoffſäure nennt. Allein, da wir mehrere Kohlenſtickſtoffſäuren kennen, ſo möchte es zweckmäßiger ſeyn, ſie Indigbitter-

ſäure zu nennen. Man erhält ſie am beſten nach Liebig auf folgende Weiſe:

Man erhitzt gröblich zerſchlagenen feinſten oſtindiſchen Indig mit ſeinem acht- bis zehnfachen Gewichte mäßig ſtarker Salpeterſäure ſo gelinde als möglich; er löſt ſich unter Entwicklung einer großen Menge ſalpeterichter Säure und unter heftigem Schäumen auf. Sobald die Gasentwicklung nachläßt, erhitzt man die Flüſſigkeit zum Kochen, ſetzt aufs neue Salpeterſäure hinzu, und fährt mit dem Kochen und Zugießen von Säure fort, bis keine ſalpetrichten Dämpfe mehr erſcheinen. Nach dem Erkalten der Flüſſigkeit bilden ſich gelbe halbdurchſichtige, harte Kryſtalle, welche von der Mutterlauge getrennt, mit Waſſer abgewaſchen, nochmals in kochendem Waſſer aufgelöſt, und nach dem Filtriren und Abkühlen in glänzenden Blättchen kryſtalliſiren. Dieſe Kryſtalle werden ſodann in Waſſer gelöſt, mit kohlenſaurem Kali neutraliſirt, und zur Kryſtalliſation abgedampft. Nachdem dieß Kaliſalz durch wiederholtes Auflöſen und Kryſtalliſiren gereiniget iſt, kann man es mit Salzſäure, oder einer andern Mineralſäure zerſetzen und die dadurch frei gemachte gelbe Subſtanz neuerdings kryſtalliſiren. Im reinen Zuſtande kryſtalliſirt die Indigbitterſäure in hellgelben glänzenden Blättern, die meiſtens die Geſtalt gleichſeitiger Dreiecke beſitzen, oder auch in ſechsſeitigen rhomboidalen Prismen mit vier Zuſpitzungsflächen. Aus der Mutterlauge ſcheidet kaltes Waſſeinen braunen Niederſchlag ab, welcher auf die eben angegebene Weiſe mit Waſſer und kohlenſaurem Kali behandelt, eine bedeutende Menge Kaliſalz liefert. Vier Theile Indigo geben auf dieſe Weiſe einen Theil Indigbitterſäure. Sie röthet das Lakmus und bildet mit Alkalien und Metalloxyden glänzende kryſtalliſirbare Salze, welche beim Erhitzen verpuffen. Für ſich erhitzt ſchmilzt die Indigbitterſäure und verdampft ohne ſich zu zerſetzen; wird ſie

ſchnell und ſtark erhitzt, ſo entzündet ſie ſich, und brennt mit einer gelben rußenden Flamme. Im kalten Waſſer löſt ſie ſich ſchwierig, im heißen aber leichter; in Alkohol und Äther iſt ſie leicht auflöslich. Von Chlor und Jod wird ſie nicht zerſetzt; auch concentrirte Schwefelſäure wirkt in der Kälte nicht darauf; beim Erhitzen löſt ſie ſich darin, auf und beim Verdünnen dieſer Auflöſung mit Waſſer wird ſie wieder unverändert abgeſchieden. Nach Liebig beſteht die Indigbitterſäure aus

Kohlenſtoff	15 Äq. . . .	36,081
Stickſtoff	6 „ . . .	16,714
Sauerſtoff	15 „ . . .	47,205
		100,000.

S. 589. Indigſäure. Wenn man den Indig mit einer geringern Menge Salpeterſäure erhitzt, ſo bildet ſich gleichfalls eine Kohlenſtickſtoffſäure, jedoch in einem andern quantitativen Verhältniſſe der Elemente, welche von Chevreul und Buff unterſucht und mit dem Namen Indigſäure bezeichnet worden iſt. Man erhält ſie nach Buff auf folgende Weiſe: Man gießt in eine tubul. Retorte mit Vorlage 2 Theile verdünnte Salpeterſäure von 1,280 ſpec. Gewicht, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewichte Waſſer verdünnt iſt, erhitzt ſie gelinde und trägt nach und nach 1 Theil zerriebenen Indigo ein, wobei eine heftige Einwirkung und Entwickelung von ſalpetrigen Dämpfen erfolgt, weßhalb man das Feuer mäßigen muß. Nach beendigter Einwirkung findet man in der Retorte eine braune harzähnliche Subſtanz, nebſt einer gelben, in Waſſer auflöslichen Säure, welche die Indigoſäure iſt. Um ſie vom Harze zu trennen, wird die ſämmtliche Maſſe mit Waſſer ausgekocht, die wäſſerige Flüſſigkeit nach dem Erkalten vom Harze getrennt, und hierauf bis zur dicklichen Conſiſtenz abgedampft. Beim Erkalten kryſtalliſirt die Indigſäure in feinen Nadeln. Um ſie von der Kohlen-

ſtickſtoffſäure des Hrn. Prof. Liebig zu trennen, löſt man ſie in Waſſer auf, und verſetzt ſie mit etwas friſch präcipitirtem kohlenſauren Blei, wodurch kohlenſtickſtoffſaures Blei nebſt Harz unauflöslich niederfällt, während die Indigſäure als ſaures Bleiſalz in Auflöſung bleibt. Dieſe Solution wird filtrirt und mit verdünnter Schwefelſäure nach und nach zerſetzt, um alles Bleioxyd als Sulfat zu fällen. Die davon heiß abfiltrirte und zur gehörigen Conſiſtenz abgedampfte Flüſſigkeit giebt beim Erkalten reine Indigſäure mit folgenden Eigenſchaften: Sie kryſtalliſirt in weißen, gewöhnlich ſternförmig zuſammengewachſenen Nadeln, beſitzt einen ſäuerlich bittern und zuſammenziehenden Geſchmack. Beim mäßigen Erhitzen ſchmilzt ſie und ſublimirt ſich in weißen Nadeln. Wenn man ſie nach dem Schmelzen erkalten läßt, ſo bildet ſie deutliche ſechsſeitige Tafeln. Bei ſtärkerem und raſchem Erhitzen wird ſie theilweiſe zerſtört,

Im kochenden Waſſer iſt die Indigſäure faſt in allen Verhältniſſen auflöslich; allein wenn ſie einmal kryſtalliſirt iſt, ſo braucht ſie vom kaltem Waſſer 1000 Theile zur vollſtändigen Auflöſung. Die Solution iſt farblos, röthet das Lakmus, färbt Eiſenoxydſalze roth, verändert aber nicht die Eiſenoxydulſalze, auch wird der Leim von ihr nicht gefällt. In Alkohol iſt ſie leicht auflöslich Mit Salzbaſen bildet ſie rothe oder rothgelbe Salze, welche weniger bitter ſchmecken als die Säure ſelbſt, und beim Erhitzen mit einer ſchwachen Detonation ohne Lichtentwicklung verbrennen. Wenn man mit der Indigſäure Waſſerſtoffgas im Entſtehungsmomente zuſammentreten läßt, ſo nimmt ſie eine kupferrothe Farbe an, und nach einiger Zeit ſchlagen ſich blaurothe Flocken nieder, welche offenbar durch Sauerſtoffentziehung gebildet werden. Wenn man die Indigſäure mit Salpeterſäure erhitzt, ſo verwandelt ſie ſich in die gelbe Kohlenſtickſtoffſäure des Hrn. Prof.

Liebig. Vom Chlor wird ſie nicht verändert, woraus ſich zu ergeben ſcheint, daß der Waſſerſtoff keinen Beſtandtheil dieſer beiden Säuren ausmacht, obgleich nach Buffs Analyſe die Indigſäure aus

Kohlenſtoff	46,34
Stickſtoff	7,22
Waſſerſtoff	1,73
Sauerſtoff	44,71
	100,00.

beſtehen ſoll; allein es iſt höchſt wahrſcheinlich, daß ſämmtlicher Waſſerſtoff mit 14,17 Sauerſtoff als Kryſtalliſationswaſſer vorhanden, und daß, wenn übrigens die Analyſe richtig iſt, die Indigſäure aus 46,34 C, 7,22 N, und 30,54 O beſteht.

S. 592. Aloebitter. Wenn man 1 Theil Aloe mit 8 Theilen Salpeterſäure erhitzt, ſo erleidet ſie eine der Indigbitterſäure ähnliche Oxydation. Verdünnt man die Maſſe mit Waſſer, ſo ſchlägt ſich eine rothgelbe harzähnliche Maſſe nieder, welche beim Auswaſchen mit Waſſer zuletzt pulverförmig wird. Dieſe bittere Subſtanz iſt nach Liebig eine Verbindung der Kohlenſtickſtoffſäure mit einem eigenthümlichen harzartigen Stoffe; ſie röthet das Lakmus und hat einen ſehr bittern und zuſammenziehenden Geſchmack. Bei mittlerer Temperatur fordert ſie 800 Theile Waſſer zur Auflöſung; im Alkohol hingegen löſt ſie ſich leichter auf; die Solution iſt roth. In Mineralſäuren iſt zwar dieſe Subſtanz bei erhöhter Wärme gleichfalls auflöslich, allein beim Erkalten ſcheidet ſich das Aufgelöſte wieder aus. Mit Alkalien bildet dieſes oxydirte Aloebitter dunkelrothe kryſtalliſirbare Salze, welche beim Erhitzen verpuffen.

Wenn man die wäſſerige ſaure Flüſſigkeit, woraus nach der Behandlung der Aloe mit Salpeterſäure das oxydirte Bitter mittelſt Waſſer gefällt worden iſt, abdampft,

ſo erhält m[illegible] gelbe rhomboedriſche Kryſtalle, welche eine Verbindung des bittern Stoffes mit Oxalſäure darſtellen.

Ähnliche bittere Subſtanzen hat auch Braconnot aus Gummigutt und Myrrhe durch Auflöſung in 8 Theilen Salpeterſäure und Abdampfung bis zur Syrups-conſiſtenz erhalten. Auch aus Fernambuk-Extract kann man nach Chevreul durch Behandlung mit Salpeterſäure eine analoge gelbe Säure darſtellen.

§. 593. Krapproth, Rubein, Erythrodanum, Alizarin. Dieſer eben ſo merkwürdige als nützliche rothe Färbeſtoff der Rubia tinctorum iſt in der neuern Zeit von mehrern Chemikern, vorzüglich von Robiquet und Colin, Kullmann, v. Kurrer, Köchlin und Zennek unterſucht worden. Robiquet und Colin haben dieſen Färbeſtoff mit dem Namen Alizarin bezeichnet, weil der Krapp im Orient Alizari genannt wird; ſie haben zur Darſtellung deſſelben folgenden Weg eingeſchlagen: 1 Theil Krapp wird mit 3 bis 4 Theilen Waſſer bei 15 bis 18° R. acht bis zehen Minuten lang eingeweicht, wodurch ſich eine rothe Farbenbrühe bildet, die ſich bald zu einer Gallerte verdickt. Dieſes Coagulum wird auf einem Filter mit Waſſer ausgewaſchen, dann mit ſtarkem Weingeiſt gekocht, welcher das Alizarin auflöſt. Da man jedoch auf dieſem Wege immer nur einen geringen Theil des im Krapp enthaltenen Alizarins erhält, ſo hat Kullmann das Verfahren dahin abgeändert, daß er den Krapp, ohne ihn mit Waſſer zu behandeln, ſogleich mit Alkohol bis zur Entfärbung des Krapps auszieht. Die dadurch erhaltene braunrothe Tinctur enthält zwei Färbeſtoffe, nämlich einen rothen (Alizarin) und einen gelben (von Kullmann Xanthin genannt). Um beide von einander zu ſcheiden, wird der alkoholiſche Auszug in einer Retorte abgedampft um den Alkohol wieder zu entfernen, und dann tropfenweiſe mit verdünnter Schwefelſäure vermiſcht, bis keine

Trübung mehr erfolgt. Dadurch wird das Alizarin niedergeſchlagen; das Xanthin aber bleibt in der Auflöſung zurück. Der orangrothe Niederſchlag wird ausgewaſchen, in Äther aufgelöſt und durch Verdampfung des Äthers kryſtalliſirt. Auch kann man das Alizarin in einem Kölbchen bei mäßigem Feuer der Sublimation unterwerfen, wobei eine ſäuerliche pechartige Subſtanz im Rückſtande bleibt. Im ſublimirten Zuſtande bildet es ſehr ſchöne glänzende durchſichtige gelblichrothe zarte Nadeln, welche beim Erhitzen einen gelben Dampf bilden, der einen eigenen, dem erhitzten Fett ähnlichen, Geruch beſitzt.

Xanthin. Dieſen gelben Färbeſtoff kann man nach der Präcipitation des Alizarins dadurch rein erhalten, daß man die vom letztern abfiltrirte gelbe Flüſſigkeit mit eſſigſaurem Blei verſetzt, und hierauf mit Barytwaſſer präcipitirt, wobei Xanthin mit Bleioxyd verbunden, niederfällt, und eſſigſaurer Baryt in der Auflöſung bleibt. Wenn man den gelben Niederſchlag mit Schwefelſäure in ſchwefelſaures Bleioxyd umwandelt, ſo löſt ſich das Xanthin wieder im Waſſer auf. Durchs Abdampfen der filtrirten Flüſſigkeit erhält man es in Geſtalt eines Extracts. Es beſitzt einen ſüßlichen hinterher bittern Geſchmack, iſt in Äther leichter als in Alkohol auflöslich, und nimmt mit Säuren eine citronengelbe mit Alkalien hingegen eine Orangefarbe an.

S. 597. Blutroth. Dr. Engelhart hat darüber eine intereſſante Unterſuchung angeſtellt. Er fand, daß das reine Blutroth aus ſeiner wäſſerigen Auflöſung ſchon bei einer Wärme von 50 bis 60° R. gerinnt, und daß es bei Behandlung mit Chlor an dieſes Eiſen abgiebt. Hinſichtlich des Verhaltens zu verſchiedenen Fällungsmitteln iſt das friſche mittelſt kalten Waſſers aus dem Blutkuchen aufgelöſte Blutroth von dem Eyweißſtoffe wenig verſchieden; ſo, daß ich zu vermuthen geneigt bin, daſſelbe beſtehe aus Eyweißſtoff in Verbindung mit einer für ſich

noch nicht dargeſtellten Subſtanz, deren Elemente Kohlenſtoff, Stickſtoff, Eiſen und Waſſerſtoffe ſind.

§. 599. Schillerſtoff. An die edlen Färbeſtoffe ſcheint ſich noch eine beſondere Art Färbeſtoff anzuſchließen, worauf Raab und Th. Martius aufmerkſam gemacht haben. Es iſt nämlich bekannt, daß einige vegetabiliſche Subſtanzen, z. B. Roßkaſtanienrinde, Ulmenrinde u. ſ. w. mit Waſſer ein Decoct liefern, welches bei einfallendem Lichte mit ſchönem Blau ſchillert, bei durchgehendem Lichte aber gelblich erſcheint. Dr. Martius hat dieſe Eigenſchaft auch an einer mit Kali verſetzten Quaſſien-Tinctur beobachtet. Wenn man eine ſolche ſchillernde Flüſſigkeit mit ſchwefelſaurem Kupfer vermiſcht, ſo verſchwindet die ſchillernde Eigenſchaft; fällt man hierauf das Kupferoxyd wieder mit kohlenſaurem Kali im Überſchuſſe, ſo werden auch andere färbende Beſtandtheile mit niedergeſchlagen, und die von dem Niederſchlage abfiltrirte Flüſſigkeit zeigt nun den Schiller in ſeiner ganzen Reinheit. Chlor und Säuren vernichten die ſchillernde Eigenſchaft der Flüſſigkeit; Alkalien hingegen bringen ſie wieder zum Vorſchein (Raab). Es ſcheint alſo in einigen vegetabiliſchen Subſtanzen, z. B. in den Rinden der Quaſſia, der Roßkaſtanie, der Ulme, in den Saamen der Tanghinia, im Petroleum u. ſ. w. ein eigener baſiſcher Stoff vorhanden zu ſeyn, welcher von Raab Schillerſtoff genannt wird; von Säuren wird derſelbe gebunden, wodurch er ſeine ſchillernde Eigenſchaft verliert, von Alkalien aber aus ſeinen Verbindungen wieder frei gemacht.

§. 600. Lakmus. Desfoſses hat gefunden, daß das Lakmus analog dem Indig durch Körper, welche eine ſtarke Affinität zum Sauerſtoffe beſitzen, z. B. durch hydrothionſaures Ammoniak, durch Eiſenoxydulhydrat u. ſ. w. entfärbt werden könne.

S. 601. Hämatoxilin. Nach Teſchemacher kryſtalliſirt es in rechtwinklich vierſeitigen Prismen mit geraden Abſtumpfungen der Seitenkanten und gerad angeſetzter Endfläche.

S. 606. Glycyrrhicin. Dieſer ſüße gelbe Färbeſtoff der Süßholzwurzel wird nach Berzelius auf folgende Weiſe dargeſtellt: Zerſchnittene Süßholzwurzel wird mit ſiedendem Waſſer ausgezogen, und der Aufguß filtrirt und bis zur Syrups-Conſiſtenz abgedampft. Auf Zuſatz von Schwefelſäure entſteht ein weißer Niederſchlag, welcher ſchwefelſaures Glycirrhycin nebſt etwas Eyweißſtoff enthält. Dieſer wird zuerſt mit Waſſer, welches mit Schwefelſäure angeſäuert iſt, und dann mit reinem Waſſer ausgewaſchen, endlich in Alkohol aufgelöſt. Zu dieſer Auflöſung ſetzt man tropfenweiſe kohlenſaures Kali, bis die Flüſſigkeit nicht mehr merklich ſauer reagirt, um ſchwefelſaures Kali, welches in Alkohol unauflöslich iſt, abzuſcheiden, worauf man filtrirt und abdampft.

Das ſo dargeſtellte Glycirrhycin (welches Berzelius Süßholzzucker nennt) ſtellt eine gelbe durchſcheinende Maſſe dar, welche einen eigenthümlichen ſüßen Geſchmack beſitzt und in Waſſer und Alkohol auflöslich iſt. Die Auflöſungen des Glycyrrhicins werden durch alle Säuren gefällt, und zwar um ſo vollſtändiger, je concentrirter die Auflöſung iſt. Der ausgewaſchene Niederſchlag, welcher immer eine Verbindung des Glycyrrhicins mit einer Säure darſtellt, ſchmeckt nicht ſauer, ſondern nach einer Weile ſüß. In kochendem Waſſer löſen ſich dieſe Verbindungen auf, und beim Erkalten geſteht die Auflöſung zu einer gelben durchſichtigen Gallerte. Auch vom Alkohol werden ſie aufgelöſt, und durchs Abdampfen dieſer Auflöſung erhält man ein gelbes Extract.

Mit Salzbaſen verbindet ſich das Glycyrrhicin ebenfalls leicht; es iſt daher äußerſt ſchwer, es aus ſeiner ſau-

ren Verbindung vollkommen rein abzuſcheiden. Die Verbindungen des Glycyrrhicins mit Alkalien ſchmecken ebenfalls ſüß; ſie ſind in Waſſer leicht auflöslich; von Alkohol werden ſie aber ſchwierig aufgenommen; in mediciniſcher Hinſicht ſcheinen ſie beſonders bemerkenswerth zu ſeyn. Mit Kalk und Baryt bildet das Glycirrhicin gleichfalls auflösliche Verbindungen, die von Kohlenſäure nicht zerſetzt werden. Mit eſſigſaurem Blei, eſſigſaurem Kupfer und ſalpeterſaurem Queckſilber wird es aus dieſen Auflöſungen niedergeſchlagen. Wenn man das Glycyrrhicin beim Zutritt der Luft erhitzt, ſo verbrennt es mit heller ruſſender Flamme, ohne eine Spur von Aſche zu hinterlaſſen. Es iſt bemerkenswerth, daß dieſer Stoff ſowohl zu Säuren als auch zu Salzbaſen eine beinahe gleichſtarke Verwandtſchaft beſitzt.

S. 608. Gerbeſtoff. Nach Berzelius kann man denſelben aus Galläpfeln nach folgenden drei Methoden abſcheiden:

1.) Man verſetzt einen kalt bereiteten Galläpfelaufguß mit ſo viel ätzendem Ammoniak, daß die ſaure Reaction der Flüſſigkeit nicht gänzlich aufgehoben wird; hierauf ſetzt man ſo lange ſalzſauren Baryt hinzu als noch ein Niederſchlag von gerbeſtoffſaurem Baryt erfolgt, welcher auf einem Filter geſammelt, ausgewaſchen, dann in Eſſigſäure aufgelöſt, und mit baſiſchem eſſigſaurem Blei neuerdings präcipitirt wird, wodurch gerbeſtoffſaures Blei niederfällt, und eſſigſaurer Baryt in der Solution zurück bleibt. Der Bleiniederſchlag wird nach dem Auswaſchen noch feucht in Waſſer gerührt und durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt. Die von dem entſtandenen Schwefelblei abfiltrirte Flüſſigkeit wird im luftleeren Raume über kohlenſaurem Kali abgedampft, um den Waſſerdampf und den überſchüſſig zugeſetzten Schwefelwaſſerſtoff zu entfernen und den reinen

Gerbeſtoff vor dem oxydirenden Einfluß der Luft zu ſchützen.

2.) Ein warm bereiteter concentrirter Galläpfelaufguß, welcher gewöhnlich trübe durchs Filter geht, wird mit etwas weniger verdünnter Schwefelſäure verſetzt und ſogleich umgerührt, wodurch ſich ein geringer Niederſchlag bildet, und die Flüſſigkeit dann klar filtrirt werden kann. Sie wird hierauf mit kohlenſaurem Kali vermiſcht, ſo lange als noch ein Niederſchlag entſteht, welcher eine Verbindung des Gerbeſtoffs mit Kali iſt. Zu viel Kalicarbonat darf man nicht nehmen, weil ſonſt der Niederſchlag wieder aufgelöſt würde. Der weiße Präcipitat wird auf einem Filter geſammelt, mit etwas möglichſt kaltem Waſſer gewaſchen, und dann in kochendheißer verdünnter Eſſigſäure aufgelöſt. Nach dem Erkalten wird die Flüſſigkeit filtrirt und mit baſiſch eſſigſaurem Blei präcipitirt, und das tanninſaure Blei wie oben mit Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt.

3.) Der warm bereitete und mit etwas Schwefelſäure geklärte concentrirte Galläpfelaufguß wird mit concentrirter Schwefelſäure nach und nach in kleinen Antheilen verſetzt, ſo lange die gefällte anfangs weiße und flockige Maſſe nach einer Stunde zu einer gelben oder bräunlichen harzähnlichen Subſtanz zuſammenklebt. Dieſe Maſſe beſteht aus Gerbeſtoff und Schwefelſäure nebſt einer andern Subſtanz, welche der Verbindung Zuſammenhang und harzähnliches Ausſehen ertheilt. Die von dieſer zuſammenhängenden Maſſe abgegoſſene Flüſſigkeit wird neuerdings mit concentrirter Schwefelſäure verſetzt, ſo lange ſie noch getrübt wird. Dieſer zweite Niederſchlag iſt weiß oder wenig gelblich und ſtellt eine Verbindung des reinen Gerbeſtoffes mit Schwefelſäure dar; er wird auf einem Filter geſammelt, mit etwas wenig verdünnter Schwefelſäure ausgewaſchen, dann zwiſchen Löſchpapier ausgepreßt, endlich in einer hinreichenden Menge kalten Waſſers aufgelöſt und

nach und nach in kleinen Antheilen mit kohlenſaurem Bleioxyd verſetzt, ſo lange noch ein Aufbrauſen erfolgt, um die Schwefelſäure unauflöslich abzuſcheiden. Man muß ſo viel kohlenſaures Blei hinzuſetzen, daß eine abfiltrirte Probe der Flüſſigkeit keine Spur von Schwefelſäure mehr enthält, mithin mit Barytſolution keine Trübung mehr giebt. Sobald dieſer Zeitpunkt eingetreten iſt, färbt ſich die Flüſſigkeit ſogleich dunkler gelb, wahrſcheinlich weil der darinn aufgelöſte Gerbeſtoff Sauerſtoff aus der Luft anzieht; man filtrirt ſie vom ſchwefelſaurem Blei ab, und verdunſtet ſie im luftleeren Raume.

Der nach einer dieſer Methoden dargeſtellte reine Gerbeſtoff iſt farbelos oder höchſtens nur gelblich gefärbt, und ſo findet er ſich auch in den adſtringirenden Vegetabilien; er trocknet im luftleeren Raume leicht zu einer zerreiblichen und zerſprungenen durchſichtigen Maſſe aus; er beſitzt keinen Geruch und einen rein zuſammenziehenden Geſchmack; löſt ſich in Waſſer und Alkohol ſo wie auch im Äther von 0,720 zu einer klaren Flüſſigkeit vollkommen auf, röthet das Lakmus, und verhält ſich (wie es S. 609 bereits angegeben iſt) zu Salzbaſen, beſonders zu Metalloxyden wie eine kräftige Säure, weßhalb ihm einige Chemiker auch den Namen Tanninſäure beigelegt haben. Er hat mit dem Indigo und andern aciden Färbeſtoffen das gemein, daß er beſonders im feuchten oder aufgelöſten Zuſtande begierig Sauerſtoff aus der Luft anzieht, eine dunkle, anfangs gelbe, dann braune Farbe annimmt, und zuletzt zum Theil unauflöslich und zum Theil in Gallusſäure verwandelt wird, wovon wir noch nicht wiſſen, ob ſie einen Beſtandtheil des Gerbeſtoffes ausmache oder erſt aus den Elementen deſſelben durch eine Art Gährung gebildet wird.

Wenn man den reinen Gerbeſtoff erhitzt, ſo kniſtert er anfangs, kömmt dann unvollkommen ins Schmelzen, bläht ſich auf und verbrennt mit glänzender Flamme. Bei

der zerſtörenden Deſtillation giebt er, nebſt den gewöhnlichen Produkten, einen kryſtalliniſchen Körper von ſich, welcher einen ſcharfen Geſchmack beſitzt und mit Eiſenſolution einen graugrünen flockigen Niederſchlag giebt. Stickſtoff ſcheint kein weſentliches Element des Gerbeſtoffes zu ſeyn.

Vom Chlor wird der Gerbeſtoff gänzlich zerſtört; leitet man aber nur eine geringe Menge Chlorgas in die Auflöſung des reinen Gerbeſtoffes, ſo trübt ſich die Flüſſigkeit, ſie wird braun und erleidet eine, der durch Abdampfen an der Luft bewirkte, ähnliche Veränderung.

Obgleich der Gerbeſtoff gegen Lakmus, gegen Metalloxyde und andere Salzbaſen ſich wie eine Säure verhält, ſo beſitzt er doch auf der andern Seite auch wieder eine ſtarke Verwandſchaft zu Säuren, namentlich zur Schwefelſäure, womit er ſich in zwey verſchiedenen Verhältniſſen verbindet; er nähert ſich alſo in dieſer Eigenſchaft dem Alizarin und dem Glycyrrhicin; daher wird er aus ſeiner concentrirten wäſſerigen Auflöſung von allen ſtärkern Säuren, welche damit eine ſchweraufl öslichе Verbindung eingehen, niedergeſchlagen. Eſſigſäure aber bewirkt keinen ſolchen Niederſchlag. Übrigens wird der Gerbeſtoff auch durch verſchiedene alkaliſche Salze aus ſeiner Auflöſung niedergeſchlagen, ohne Zweifel weil dieſe eine größere Affinität zum Waſſer haben, als jener.

Nach Berzelius beſteht der Gerbeſtoff aus Galläpfeln aus $C^6 H^6 O^4$.

§. 610. Eiſengrünender Gerbeſtoff. Aus Catechu kann man denſelben nach Berzelius auf eine ähnliche Weiſe darſtellen wie den eiſenbläuenden Gerbeſtoff aus Galläpfeln. Ein wäſſeriger Catechuauszug wird nämlich mit etwas Schwefelſäure geklärt, filtrirt, und dann nach und nach ſo lange mit conc. Schwefelſäure vermiſcht, als noch ein Niederſchlag entſteht, welchen man auf einem Filter ſammelt, mit wenig verdünnter Schwefelſäure aus-

wäſcht, dann zwiſchen Löſchpapier auspreßt. Alsdann löſt man ihn in kochendem Waſſer auf und läßt ihn erkalten, wobei ſich eine ſchwefelſaure Verbindung niederſchlägt. Die davon abfiltrirte Flüſſigkeit wird mit kohlenſaurem Bleioxyd in kleinen Antheilen ſo lange vermiſcht, als noch Aufbrauſen entſteht und bis alle Schwefelſäure ausgeſchieden iſt. Hierauf filtrirt man die ſchwach gelbliche Flüſſigkeit und dampft ſie im luftleeren Raume ab.

Dieſer Catechugerbeſtoff ſtellt dann eine gelbe durchſichtige zuſammenhängende, in Waſſer vollkommen auflösliche Maſſe dar, welche einen rein zuſammenziehenden Geſchmack hat und in den meiſten Eigenſchaften mit dem Galläpfelgerbeſtoff übereinſtimmt, ſich aber hauptſächlich dadurch unterſcheidet, daß er mit Eiſenſolutionen einen grünen Niederſchlag giebt, auch zu Leim und andern thieriſchen Subſtanzen eine geringere Affinität zu beſitzen ſcheint.

§. 615. Ulmin, Moder, Humus. Dieſe braune in Alkalien auflösliche Subſtanz wurde von Döbereiner Humusſäure genannt und von C. Sprengel neuen Verſuchen unterworfen, welche allerdings beſtättigen, daß dieſe Subſtanz die Fähigkeit beſitzt, mit Salzbaſen feſte Verbindungen einzugehen, und daß ſie im Torfe, und in der Modererde als ſolche humusſaure Verbindungen des Kali, Kalks, der Magneſia u. ſ. w. vorhanden iſt. Allein da mehrere Färbeſtoffe und Harze eine nicht minder kräftige Affinität zu den Salzbaſen beſitzen und mithin ebenfalls den Säuren beigezählt werden können, ohne deßhalb ihre Namen ändern zu müßen, ſo wollen wir auch für die Humusſäure den ältern und einmal angenommenen Namen Ulmin einſtweilen noch beibehalten, ohne jedoch den neugewählten verwerfen zu wollen. Um aus dem Torfe das Ulmin darzuſtellen, verfährt man nach C. Sprengel auf folgende Weiſe: Lufttrockner, gepulverter ſaurer Torf wird 24 Stunden lang mit Salzſäure

digerirt, dann auf einem Filter gut ausgeſüßt und mit ätzendem Ammoniak mehrere Tage in einem verſchloſſenen Glaſe der Wärme ausgeſetzt, um das Ulmin aufzulöſen. Der ſchwarzbraunen mit Waſſer verdünnten, filtrirten Flüſſigkeit wird ſodann unter Umrühren ſo viel Salzſäure zugeſetzt, daß ſie ſtark ſauer reagirt, und einige Tage ruhig hingeſtellt, wobei ſich das Ulmin als braune Flocken abſcheidet, welche man mit warmen Waſſer gut auswäſcht. Es iſt ſchwierig, alle Alaunerde und alles Eiſenoxyd mittelſt Salzſäure aus dem Torfe zu entfernen, daher löſt Sprengel ſeine Humusſäure noch einmal in einer Lauge von kohlenſaurem Natron auf, und präcipitirt ſie neuerdings mit überſchüſſiger Salzſäure.

So zubereitet iſt das Ulim aus Torf im getrockneten Zuſtande eine ſchwarzbraune unregelmäßige Maſſe, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, einen ſäuerlichen hintennach zuſammenziehenden Geſchmack beſitzt, im feuchten Zuſtande Lackmuspapier röthet, und in 150 bis 160 Theilen ſiedenden Waſſers auflöslich iſt. Alle mineraliſchen Säuren, bis auf die Phosphorſäure, ſcheiden das Ulmin aus ſeinen Auflöſungen in Waſſer, doch löſt ſich in der Wärme auch eine geringe Menge in dieſen ſauren Flüſſigkeiten auf. Vom Chlorgas wird das Ulmin in eine harzähnliche, weiße Maſſe verwandelt. Die Beſtandtheile des Ulmins aus Torf (Humusſäure) ſind ungefähr 0,5800 Kohlenſtoff, 0,0210 Waſſerſtoff und 0,3990 Sauerſtoff.

S. 625. Harze. Eine lehrreiche Reihe von Unterſuchungen darüber verdanken wir dem Hrn. Otto Unverdorben. Nach ihm ſind alle Harze bei niederer Temperatur ſpröde; die ſogenannten Weichharze hält er für Verbindungen der Harze entweder mit ätheriſchem Öle, oder mit einem fetten Öle, oder mit Alkohol. Bei ſtarker Erhitzung werden die Harze zerſetzt in ätheriſches Öl, Brandſäure, Kohlenſäure, Kohlenwaſſerſtoff, in neue flüch-

tige harzartige Körper und Kohle. Mit Alkalien verbinden ſich die Harze in der Regel ohne eine Zerſetzung zu erleiden. An der Luft verändern ſich aber viele derſelben beſonders im gepulverten oder aufgelöſten Zuſtande ſehr merklich, indem ſie eine höhere Oxydation zu erleiden ſcheinen.

Da die Harze bekanntlich eine vorzügliche Neigung beſitzen, mit Salzbaſen Verbindungen einzugehen, ſo nennt ſie Unverdorben Säuren, wovon er mehrere unterſcheidet, z. B. Pininſäure, welche im Harze von mehrern Pinus-Arten enthalten iſt, und ſich vorzüglich dadurch unterſcheidet, daß ſie mit wäſſerigem Ammoniak ſchon bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung eingeht, und aus der alkoholiſchen Auflöſung durch eſſigſaures Kupfer als Kupferverbindung niedergeſchlagen wird. Dieſe Art Harz läßt ſich nach Unverdorben aus dem Colophonium auf folgende Weiſe darſtellen: Eine weingeiſtige Auflöſung des Colophoniums wird mit einer alkoholiſchen Auflöſung des eſſigſauren Kupfers präcipitirt, und der grüne Niederſchlag mit Waſſer und Weingeiſt ausgewaſchen, dann in ſalzſäurehaltigem Alkohol aufgelöſt. Aus dieſer Solution wird die Pininſäure mit Waſſer niedergeſchlagen; ſie fällt als ein weißes, durchſichtiges, weiches Alkoholat nieder, woraus der Alkohol durch Sieden mit Waſſer entfernt werden kann. So dargeſtellt erſcheint die ſo genannte Pininſäure als ein hartes geruchloſes Harz, welches im Tannenharze zwar ungefärbt vorhanden iſt, allein nach dem Schmelzen braun erſcheint.

Unverdorben unterſcheidet ferner eine Silvinſäure, welche ſeiner Unterſuchung zu Folge im Terpentin von Pinus sylvestris (Terebintina communis) vorkömmt, und dadurch erhalten wird, daß man den Terpentin oder das Föhrenharz durch Sieden mit Waſſer vom Terpentinöl trennt und hierauf, nachdem das Waſſer durch Schmelzung wieder verdampft iſt, mit Weingeiſt von 65 Procent in der

Kälte behandelt, um die Pininſäure aufzulöſen. Die zurück bleibende Silvinſäure wird hierauf in 2 Theilen ſiedendem Alkohols von 65 Procent aufgelöſt, die Solution heiß filtrirt und langſam erkaltet, wobei die Silvinſäure faſt vollſtändig heraus kryſtalliſirt. So erſcheint ſie in ungefärbten, vierſeitigen, rhomboidalen Prismen, welche ſich im 65 procentigen Alkohol ſehr ſchwierig auflöſen, wenn derſelbe nicht erhitzt wird; in ätheriſchen Ölen, im Äther und in concentrirter Eſſigſäure iſt ſie ebenfalls auflöslich. Auch vom ätzenden Ammoniakliquor im Überſchuſſe angewendet, wird ſie ziemlich leicht zu einer dicklichen Flüſſigkeit aufgelöſt, welche ſich in der Siedhitze zerſetzt, indem ſich das Ammoniak verflüchtiget. Von der Pininſäure unterſcheidet ſich alſo die Silvinſäure hauptſächlich durch die ſchwierigere Auflöslichkeit im wäſſerigen Alkohol und durch die leichtere Kryſtalliſirbarkeit. Bei 135° R. iſt ſie ſchmelzbar, und dann erſcheint ſie als ein durchſichtiges klares Harz. Dasjenige Harz von Pinus sylvestris, welches weiß wie Wallrath iſt, beſteht größtentheils aus Silvinſäure, und enthält nur 8 Procent Pininſäure nebſt etwas ätheriſchem Öl.

Unverdorben unterſcheidet ferner noch eine Colopholſäure, welche im franzöſiſchen hellen Colophonium nebſt Pinin- und Silvinſäure enthalten iſt, und ſich aus der Pininſäure durchs Schmelzen erzeugen ſoll. Sie iſt ſchwieriger in Weingeiſt auflöslich, als die Pininſäure, bleibt aber im 65 procentigen Alkohol bei einer Temperatur und Sättigung, wobei ſich die Silvinſäure herauskryſtalliſirt, aufgelöſt.

Übrigens iſt zu bemerken, daß Hr. Ries ſchon vor mehrern Jahren kryſtalliſirtes Tannenharz dargeſtellt hat, indem er in eine Auflöſung des weißen Pechs in Alkohol Salzſäure oder Schwefelſäure tröpfelte; die Kryſtalle waren anſehnliche gerade Prismen, und wahrſcheinlich mit

der Silvinſäure des Hrn. Unverdorben identiſch. Hr. Baup erhielt aus dem Harze von Pinus Abies Kryſtalle in 4ſeitigen Blättchen, welche ſich bei 14° C. in 7 1/2 Theilen Alkohol von 88 Procent auflöſten, in Waſſer aber gänzlich unauflöslich waren. Er nannte dieſes kryſtalliſirbare Harz Acide abietique alſo Abiesſäure.

Auch aus dem franzöſiſchen Colophonium, wahrſcheinlich von Pinus maritima, hat Baup Kryſtalle in dreiſeitigen Blättchen erhalten, welche in ungefähr 4 Theilen Alkohol auflöslich, aber in Waſſer unauflöslich waren, und gleichfalls die Eigenſchaft, ſich mit Salzbaſen zu verbinden, beſaßen. Er nannte dieſe Kryſtalle Acide pinique, alſo Pinusſäure; es iſt aber ſehr zu bezweifeln, daß dieſes kryſtalliſirbare Harz mit Unverdorben Pininſäure identiſch ſey.

Ähnliche kryſtalliſirbare Harze fand derſelbe Chemiker im Harze von Arbol a brea und im Elemie von Amyris elemifera; erſteres nannte er Brein und letzteres Elemin. Beide ſind im Alkohol auflöslich.

S. 631. Wachs. Nach Boudet und Boiſsenot beſteht das Bienenwachs aus 70 Procent Cerin und 30 Procent Myricin. Dieſes iſt graulichweiß in ungefähr 200 ſiedenden Alkohols auflöslich und fällt beim Erkalten in Flocken nieder. Bei 65° C. iſt es ſchmelzbar; von der ätzenden Kalilauge wird es nicht ſaponificirt; in der Hitze verflüchtiget es ſich größtentheils, ohne in Fettſäure verwandelt zu werden. Das Cerin hingegen, welches bei 62° C. ſchmilzt, und in Äther und kochendem Alkohol leichter auflöslich iſt, wird von Kali ſaponificirt, und liefert bei der Deſtillation Ölſäure und Stearinſäure. Außerdem fanden ſie darin noch einen Beſtandtheil, welcher von Alkalien nicht angegriffen wird, ſich ebenfalls unverändert deſtilliren läßt, wie Myricin, allein leichter in Alkohol auf-

löslich iſt als dieſes; ſie nennen dieſen neuen Beſtandtheil des Bienenwachſes Cerain.

§. 632. Ceroxylin. Dieſes läßt ſich nach Bonaſter aus dem Palmenwachſe von Ceroxylon andicola, wenn man es zuerſt mit kaltem Alkohol behandelt, dann in ſiedendem Alkohol auflöſt, beim Erkalten kryſtalliſiren. Es nähert ſich in ſeinen Eigenſchaften dem Caryophyllin, unterſcheidet ſich aber durch Kryſtallgeſtalt und dadurch, daß es beim Reiben oder Stoßen im Finſtern phosphoriscirt.

Cetin. Wenn man Wallrath in einer Retorte erhitzt, ſo läßt er ſich größtentheils unverändert deſtilliren; und man findet in der Vorlage außerdem nur geringe Spuren von Ölſäure, Marzarinſäure, Eſſigſäure, flüſſigem und empyrevmatiſchem Öle (Buſsy und Lecanu); was davon herrühren mag, daß der Wallrath kein reines Cetin darſtellt. Wenn man Wallrath mehrere Tage lang mit ätzender Kalilauge bei einer Temperatur von + 50 bis 90° C. behandelt, ſo erfolgt endlich eine Saponification; und wenn man dieſe Wallrathſeife hierauf mit Phosphorſäure oder Weinſteinſäure zerſetzt, ſo erhält man nebſt etwas Margarinſäure und Ölſäure, eine weiße wachsartige Subſtanz, welche durch Behandlung mit Baryt und Alkohol gereiniget werden kann. Chevreul nennt dieſes modificirte Cetin „Ethal" (Äthal) nämlich aus éther und alkool gebildet. Es kryſtalliſirt aus der alkoholiſchen Auflöſung in glänzenden Blättern, und iſt überhaupt vom Cetin nicht ſehr auffallend verſchieden.

Choleſterin. Bei langſamem Erkalten kryſtalliſirt es nadelförmig; Pleiſchel erhielt es in Prismen. Wenn man es erhitzt, ſo ſchmilzt es, wird gelb und ſublimirt ſich unter Verbreitung eines eigenen Geruchs als ſchneeweiße Blättchen. Vom Waſſer wird es zwar nicht aufgelöſt, allein wenn man Waſſer damit kocht, ſo geht dieſes trübe durchs Filter. Alkohol von 0,860 ſpec. Ge-

wicht löſt bei mittlerer Temperatur (+15° C.) von Cholesterin ungefähr 2 bis 3 Procent ſeines Gewichts; abſoluter Alkohol löſt hingegen bei 15° C. 6 Procent und bei 34,5° C. 20,485 Procent Choleſterin (Kühn.) Kochender Alkohol löſt es beinahe in jedem Verhältniſſe. Äther verhält ſich faſt eben ſo wie Alkohol. Von kochender Salpeterſäure wird das Choleſterin oxydirt und in Choleſterinſäure (S. 648) verwandelt.

S. 633. **Cerebrin.** Mit dieſem Namen bezeichnet Kühn die wachsartige Subſtanz aus dem Gehirne, welche beim Erkalten einer heiß bereiteten alkoholiſchen Auflöſung in weißen Blättchen kryſtalliſirt. Dieſes in der neueſten Zeit von L. Gmelin und dann von Kühn genauer unterſuchte Cerebrin, welches einen Beſtandtheil des Gehirns nicht nur der Menſchen, ſondern auch der meiſten Säugethiere auszumachen ſcheint, iſt von dem Choleſterin weſentlich verſchieden. Es iſt weiß, blätterig, fühlt ſich fettig an, hat einen eigenthümlichen Geruch und einen ſchwachen Geſchmack, und wird mit der Zeit gelb. Kochendes Waſſer wirkt nicht darauf ein, Alkohol aber, und Äther löſen es in der Siedhitze, wie das Choleſterin. Zu den merkwürdigſten Eigenſchaften des Cerebrins gehört die leichte Zerſetzbarkeit beim Erhitzen und ein beträchtlicher Gehalt an Phosphor. Schon unter dem Siedepunkte des Waſſers wird es braun und empyreumatiſch; bei 115° C. ſchmilzt es; bei 70° wird es wieder ſtarr. Bei ſtärkerem Erhitzen entzündet es ſich und bildet eine ſchwer einzuäſchernde Kohle, welche freie Phosphorſäure als Produkt der Verbrennung enthält. Von kochender Salpeterſäure wird das Cerebrin in eine weiche harzähnliche Maſſe verwandelt, welche von der Choleſterinſäure weſentlich verſchieden iſt.

Myelokonis. Mit dieſem Namen bezeichnet Kühn einen andern gleichfalls im kochenden Alkohol und

Äther auflöslichen Beſtandtheil des Gehirns, welcher jedoch ſchwerer auflöslich iſt, als das Cerebrin, und beim Erkalten aus der Solution pulverig niederfällt. Der Name Myelokonis wurde aus μυελὸς (Mark) und κόνις (Pulver, Staub) zuſammengeſetzt. Dieſe pulverige Subſtanz iſt gleichfalls weiß wie das Cerebrin, ohne jedoch mit der Zeit gelb zu werden; es beſitzt keinen Geruch und Geſchmack. Beim Erhitzen entwickelt ſich daraus Waſſer und Ammoniak, bei 180° bis 200° C. wird es braun und ſogar ſchwarz ohne zu ſchmelzen. Auf Papier giebt es keinen Fettfleck. Bei noch höherer Temperatur entzündet es ſich wie das Cerebrin, und hinterläßt gleichfalls eine ſchwer einzuäſchernde Kohle, welche freie Phosphorſäure enthält, mithin macht der Phosphor einen Beſtandtheil des Myelokonins aus. Kochende Alkalien löſen nichts davon auf; und kochende Salpeterſäure verwandelt es in eine gelbe harzähnliche Maſſe.

S. 639. Butyrin. Dieſer ölige Beſtandtheil ſcheidet ſich aus der gereinigten Kuhbutter von ſelbſt aus, wenn ſie nach dem Erhitzen langſam erkaltet wird. Ich beſitze eine ziemliche Menge Butyrin, welches zufällig durch einen zerklüfteten Topf heraus ſinterte, in welchem ſich gereinigte Schmelzbutter befand; im Topfe blieb größtentheils das Stearin als eine körnige Maſſe zurück. Um es vollkommen rein zu erhalten, erwärmt man es mit ſeinem gleichen Gewichte Alkohol, ſcheidet dann die Auflöſung von dem rückſtändigen ſtearinhaltigen Butyrin, und deſtillirt dann den Alkohol von der Auflöſung weg. Es bleibt das Butyrin mit Säure verunreiniget zurück. Um dieſe zu entfernen behandelt man es mit kohlenſaurer Magneſia, welche mit Waſſer gemengt iſt, löſt es dann noch einmal in Alkohol, nach deſſen Verdunſtung das Butyrin als ein gelbes Öl von 0,908 ſpec. Gewicht zurück bleibt; es zeichnet ſich durch einen eigenen Geruch nach erhitzter Butter aus. Bei der

Saponification erhielt **Chevreul** daraus Glycerin, Margarinſäure, Ölſäure, Butterſäure, Caproinſäure und Caprinſäure.

Hircin. Dieſes macht einen Beſtandtheil des Bocks- und Schöpſenfettes aus; iſt viel auflöslicher in Alkohol als Olein, wird auf gleiche Weiſe dargeſtellt wie das Butyrin, und liefert bei der Saponification eine flüchtige ſtark riechende Säure, nämlich die Hircinſäure.

Phocenin. Findet ſich im Thran des Delphins und Braunfiſches, und wird daraus eben ſo dargeſtellt, wie das Butyrin. Es iſt ſehr flüſſig, beſitzt einen beſondern Geruch, und bei 17 C. ein ſpec. Gewicht von 0,954. Durch Saponification erhält man daraus die Phocinſäure.

S. 641. **Conſtitution der wachs- und fettartigen Subſtanzen.** **Chevreul** hat, nachdem er in einer Reihe von mehreren Jahren faſt ausſchließlich mit dieſen Körpern ſich beſchäftiget hatte, ſeine Arbeiten und Reſultate in einer eigenen Schrift: Recherches sur les corps gras bekannt gemacht, und darin auch mehrere Analyſen wachs- und fettartiger Subſtanzen mitgetheilt.

Es beſtehen nach ihm

100 Theile	C	H	O
Cetin . . . . . . aus	81,660	12,862	5,478
Äthal . . . . . . =	79,766	13,945	6,288
Choleſterin . . . =	85,095	11,880	3,025
Stearin (vom Schöpſenfett) . . . . . =	78,776	11,770	9,454
Olein von Menſchenfett	78,566	11,447	9,987
Olein von Schweinefett	79,036	11,422	9,548
Olein von Schöpſenfett	79,354	11,090	9,556
Menſchenfett . . =	79,000	11,416	9,584
Schweinfett . . . =	79,098	11,146	9,756
Schöpſentalg . . =	78,996	11,700	9,304

§. 643. Fettſäuren. Chevreul nimmt an, daß die Fette aus Fettſäuren und Glycerin beſtehen, und daß bei der Seifen- und Pflaſterbildung das Glycerin in Hydrat ſich verwandle und ſo in Waſſer auflöslich werde, während die Fettſäuren ſich mit den ſtärkern Salzbaſen verbinden. Allein Fechner fand durch Berechnung, daß ſich die Conſtitution der Fette von jener, der daraus erzeugten Fettſäuren und des Glycerins nicht nur durch aufgenommenes H^2O, ſondern auch auf andere Weiſe unterſcheiden, nämlich durch Minus oder Plus an C oder H oder O.

Buſsy und Lecanu fanden durch zahlreiche Verſuche, daß die verſchiedenen vegetabiliſchen und thieriſchen Fette beim Erhitzen oder bei der Deſtillation ziemlich ähnliche Erſcheinnngen darbieten, daß ſich zuerſt Fettſäuren, nämlich Ölſäure, Stearinſäure (Talgſäure) und Margarinſäure nebſt Eſſigſäure auch ohne Mitwirkung des Sauerſtoffes der Luft bilden und überdeſtilliren, daß ſich zugleich Kohlenwaſſerſtoffgas und Kohlenoxydgas nebſt etwas kohlenſaurem Gas, zuletzt und bei ſtärkerer Hitze Pyrofettäther entwickeln, und daß im Rückſtande etwas Kohle bleibt.

Anders aber verhält ſich das Ricinusöl; es dehnt ſich nämlich beim Erhitzen in der Retorte weit mehr aus, als alle andern fetten Öle; bei 265° C. kömmt es ohne merkliche Gasentwicklung ins Sieden, und es deſtilliren nebſt Pyrofettäther und Eſſigſäure zwei Fettſäuren, welche ſich von den übrigen bisher bekannt geweſenen und vorzüglich von Chevreul's unterſuchten Fettſäuren weſentlich unterſcheiden. Buſsy und Lecanu nennen die aus dem Ricinusöl durch Deſtillation erzeugten Fettſäuren Ricinusſäure und Elaiodſäure. Um dieſe zu reinigen und für ſich darzuſtellen wird das Deſtillat mit Waſſer gekocht, wobei ſich der Pyrofettäther und die Eſſigſäure verflüchtigen und die Fettſäuren als ein dunkelgelbes, ſcharfes Öl zurückbleiben. Dieſes Öl, oder Gemiſch von Rici-

nusſäure und Elaidſäure, hat einen ſehr ſcharfen Geſchmack und reagirt ſauer; vom Alkohol Äther und ſchwacher Kalilauge wird es leicht aufgelöſt. Bei einer Kälte von 0° erſtarrt die Ricinusſäure und die Elaidſäure bleibt noch ölig.

Ricinusſäure. Wenn man das ölige Deſtillat des Ricinusöls bei der Temperatur des kochenden Waſſers mit Magneſia behandelt, ſo bildet ſich ricinusſaure Magneſia, welche in Waſſer unauflöslich iſt, von 4 Theilen Alkohol aber aufgelöſt wird. Mittelſt Salzſäure läßt ſich die Ricinusſäure aus dieſer Verbindung wieder abſcheiden. Man kann ſie durch Kryſtalliſation, auch durch Deſtillation von der Elaidſäure trennen, welche nicht kryſtalliſirbar, und weniger flüchtig iſt.

Die Ricinus-ſäure, welche ſich zur Elaidſäure beinahe eben ſo verhält, wie die Stearinſäure zur Ölſäure, erſtarrt bei + 10 bis 12° C. zu einer weißen, kryſtalliniſchen, glänzenden Maſſe; bei + 22° C. ſchmilzt ſie ölig; ihr Geſchmack iſt außerordentlich ſcharf und lange anhaltend; von Alkohol, wenn er auch waſſerhaltig iſt, von Äther und Ölen wird ſie leicht aufgelöſt; im Waſſer hingegen iſt ſie unauflöslich; bei mäßiger Hitze läßt ſie ſich unverändert deſtilliren. Sie verbindet ſich mit Salzbaſen und iſt fähig die Kohlenſäure aus ihren Verbindungen zu treiben. Das ricinusſaure Kali und Natron ſind ſeifenartig und nicht nur in Weingeiſt, ſondern auch in Waſſer auflöslich; auch die ricinusſaure Magneſia und das ricinusſaure Blei ſind in Weingeiſt auflöslich, wodurch ſich die Ricinusſäure nebſt ihrem ſcharfen Geſchmacke von der Stearin- und Margarinſäure auffallend genug unterſcheidet.

Nach Buſsy und Lecanu beſteht die Ricinusſäure aus

	Kohlenſtoff	73,56
	Waſſerſtoff	9,86
	Sauerſtoff	16,00
		99,42.

Die Elaiodſäure (acide elaïodique von ἐλαιώδης ölig) iſt bei 0° noch ölig, flüſſig, gelb, und fängt erſt einige Grade unter 0 an zu kryſtalliſiren; ſie hat gleichfalls einen ſcharfen Geſchmack, und löſt ſich in jedem Verhältniſſe in Alkohol, Äther und Kalilauge auf. Die mit letzterer gebildete Seife iſt in Waſſer außerordentlich leicht auflöslich. Die Verbindungen der Elaiodſäure mit Magneſia und mit Bleioxyd ſind aber im Waſſer unauflöslich, obwohl ſie vom Alkohol aufgelöſt werden. Durch dieſe Auflöslichkeit der elaiodſauren Salze in Alkohol unterſcheidet ſich dieſe Säure ſehr leicht von der Ölſäure.

S. 649. In dem theerartigen Produkte der zerſtörenden Deſtillation thieriſcher Körper hat Unverdorben nebſt mehrern Beſtandtheilen auch flüchtige Säuren gefunden, welche ſich ihrer Natur nach an die Fettſäuren anreihen, dahin gehört

Die Brandſäure. Wenn man das theerartige Produkt thieriſcher Körper mit Kalilauge kocht, oder deſtillirt, ſo bleibt mit dem Kali eine Säure verbunden zurück, welche ſich auf folgende Weiſe für ſich darſtellen läßt: Der alkaliſche Rückſtand wird mit Waſſer verdünnt, filtrirt; das Filtrat abgedampft, dann wieder aufgelöſt; dieſes wiederholt man einigemal, um alle fremden Theile zu verflüchtigen. Endlich wird das auf dieſe Weiſe gereinigte brandſaure Kali in einer Retorte mit Schwefelſäure im Überſchuße verſetzt, wobei ſich ein ſchwarzer Theer ausſcheidet, und der Deſtillation unterworfen. Die Brandſäure geht als eine ölige Flüſſigkeit in die Vorlage über; ſie beſitzt einen brandig ſtechenden Geruch, eine gelbliche Farbe, zerſetzt ſich aber an der Luft ſehr ſchnell durch höhere Oxydation, wird zuerſt rothbraun, dann ſchwarz, dick und theerartig. In 15 Theilen Waſſer, worauf ſie übrigens ſchwimmt, löſt ſich die Brandſäure auf. Vom Alkohol, Äther, ätheriſchen Ölen und Alkalien wird ſie in reichlicher Menge

aufgelöſt; auch mit Harzen läßt ſie ſich verbinden; in Säu- ren hingegen iſt ſie unauflöslich; zu Salzbaſen beſitzt ſie nur eine ſchwache Affinität, daher iſt ſie auch nicht fähig die Kohlenſäure aus ihren Verbindungen zu treiben. Übri- gens haben die brandſauren Salze wenig Geruch, auch ſind ſie kaum kryſtalliſirbar, die wäſſerigen Auflöſungen der brandſauren Alkalien zerſetzen ſich an der Luft in ein Harz und eine Säure, welche der Butterſäure ähnlich iſt. Das brandſaure Kali iſt in der Luft zerfließlich. Nach Un- verdorben iſt die Brandſäure das eigentliche Brenzliche der zerſtörenden Deſtillation.

Gelbſäure. Wenn man den Pyrofettäther (oleum animale Dippelii) mit concentrirter Salpeterſäure zer- ſetzt, was unter Spritzen und Aufwallen geſchieht, ſo bil- det ſich nach Unverdorben eine neue Säure, welche er Gelbſäure nennt. Um dieſe zu ſcheiden, bringt er die Maſſe in eine Retorte, verſetzt ſie mit Schwefelſäure und Waſſer und unterwirft ſie einer Deſtillation. Es geht nebſt Gelbſäure zugleich in ätheriſches Öl über. Durch wieder- holte Rectification werden beide von einander geſchieden. Die Gelbſäure iſt ölig, in Waſſer wenig auflöslich, in Alkohol leicht auflöslich; ſie beſitzt eine gelbe Farbe und einen eigenthümlichen etwa blauſäureähnlichen Geruch; mit Alkalien bildet ſie neutrale, gelbbraune Verbindungen, wel- che mit eſſigſaurem Blei einen gelben, mit ſalpeterſaurem Silber einen gelbbraunen und mit ſchwefelſaurem Eiſen- oxydul einen grauen an der Luft gelbwerdenden Niederſchlag geben. Übrigens bemerkt Unverdorben, daß auch an- dere ätheriſche Öle bei Behandlung mit Salpeterſäure die- ſelbe Säure liefern, und daß zugleich auch ein gelbes Harz entſteht, welches die Natur einer Säure beſitzt. Es iſt aus- gemacht, daß ſich durch Saponification, durch zerſtörende Deſtillation und durch zeſtörende Einwirkung der Salpe- terſäure aus verſchiedenen öligen, harzigen und wachsartigen

Subſtanzen eine ſehr große Mannigfaltigkeit von harzigen und öligen Säuren erzeugen läßt, allein unſere Kenntniße ſind in dieſer Hinſicht noch viel zu beſchränkt, um jederzeit mit Beſtimmtheit ſagen zu können, ob dieſe Produkte wirklich eigenthümliche und ſpecifiſch verſchiedene Säuren, oder nur Gemiſche und Verbindungen bekannter Subſtanzen ſind.

Was die chemiſche Conſtitution der Fettſäuren betrifft, ſo hat Chevreul die vorzüglichern derſelben analyſirt, woraus ſich ergiebt, daß ſie wohl als Hydrate durchaus mehr Sauerſtoff beſitzen als die Fette, woraus ſie erzeugt worden ſind, daß dieß aber mit den waſſerfreien Fettſäuren nicht durchaus der Fall iſt. Der Waſſergehalt in den freien Säuren iſt übrigens nicht groß; die Stearinſäure und Margarinſäure enthalten 3,4 Procent; die Oleinſäure 3,8, die Phocenſäure 9, die Butterſäure 11,6 und die Caproinſäure 8,6 Procent Waſſer. Auffallend iſt es, daß die flüchtigen und geruchvollen Fettſäuren, nämlich die Butterſäure, Phocenſäure und Caproinſäure bei weitem mehr Sauerſtoff enthalten, als die weniger flüchtige Stearinſäure, Margarinſäure u.ſ.w. — Es beſtehen

100 Theile	C	H	O
Stearinſäure-Hydrat aus	77,420	12,431	10,148
— waſſerfrei -	80,145	12,478	7,377
Margarinſäure aus Menſchenfett als Hydrat aus	76,366	11,978	11,656
— waſſerfrei -	79,053	12,010	12,937
Oleinſäure aus Schöpſenfett als Hydrat aus	77,865	11,350	10,784
— waſſerfrei -	80,942	11,359	7,699
Phocenſäure waſſerfrei -	65,000	8,250	26,750
Butterſäure waſſerfrei -	62,820	7,010	30,170
Caproinſäure aus Ziegenbutter waſſerfrei aus	68,530	9,000	22,670

§. 653. **Alkaloide.** Durch die fortwährenden Bemühungen mehrerer Chemiker, welche ſich mit Unterſuchungen organiſcher Körper hauptſächlich in der Abſicht beſchäftigen, um neue Alkaloide zu entdecken, oder um die Eigenſchaften und Bereitungsmethoden der bereits bekannten weiter zu erforſchen und zu verbeſſern, werden unſere Kenntniße in dieſer Hinſicht immer mehr und mehr erweitert. Die von mir gemachte Eintheilung 1) in **Alkaloide**, welche ungefärbt und auf geröthetes Lakmus alkaliſch reagirend ſind; und 2) in **Unterbaſen**, welche zwar ebenfalls vorzüglich mit Säuren feſte Verbindungen eingehen und dadurch ihre baſiſche Natur documentiren, allein im Übrigen und vorzüglich in Hinſicht der Wirkung auf Curcumä und geröthetes Lakmus weniger den Alkalien ähnlich ſind; dieſe Eintheilung ſteht zwar noch immer feſt, allein da die baſiſchen Kohlenſtoffverbindungen einestheils meiſtens ſchwer von Färbeſtoff, Harz und andern Säuren zu trennen ſind, und anderſeits durch die Methode der Darſtellung mit Ammoniak u. ſ. w. verbunden ſeyn können, ſo daß es oft ſchwer zu ſagen iſt, ob die Färbung, die alkaliſche Reaction u. ſ. w. der Kohlenſtoffverbindung als ſolcher, oder einer gewiſſen Verunreinigung zuzuſchreiben ſey, ſo läßt ſich auch noch nicht immer mit Gewißheit beſtimmen, ob ein Körper mehr in die eine oder in die andere dieſer Abtheilungen geſetzt zu werden verdiene. Zu dieſer merkwürdigen Klaſſe von Kohlenſtoffverbindungen gehören nun auch einige flüchtige Subſtanzen, die ſich durch einen baſiſchen Charakter auszeichnen. Strenge genommen dürfte man vielleicht die ganze Gattung **Kampfer** hierher ſtellen. Doch wir wollen die einmal befolgte Ordnung beibehaltend hier nur diejenigen Subſtanzen bemerklich machen, welche ſich nach neuern Unterſuchungen an die Alkaloide und Unterbaſen anreihen.

S. 658. Corydalin. In den Wurzelknollen von Corydalis tuberosa Decand. (Fumaria bulbosa Vent.) einer bekannten Pflanze aus der Familie der Fumariaceen fand Wackenroder ein Alkaloid, welches er mit dieſem Namen bezeichnete. Es iſt im reinen Zuſtande weiß, kryſtalliniſch, ohne Geruch; in Waſſer ſchwerauflöslich, in Alkohol und in Säuren aber leichtauflöslich; die auflöslichen Verbindungen deſſelben beſitzen einen ſehr bittern Geſchmack. Bei gelindem Erwärmen iſt es ſchmelzbar; auf geröthetes Lakmus und auf Roſenaufguß reagirt es ſchwach alkaliſch. Mit Schwefelſäure und mit Salzſäure giebt das Corydalin kryſtalliſirbare Salze. Das ſalpeterſaure Corydalin wird beim Abdampfen roth, wobei es ſich zerſetzt. Aus den Auflöſungen in Säuren wird das Corydalin von Gallus-Infuſum von ätzenden und kohlenſauren Alkalien gefällt. Es beſteht aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Stickſtoff und Sauerſtoff.

Thein. Oudry hat Souchongthee mit 8 Theilen Waſſer ausgezogen, worinn 1/32 Kochſalz aufgelöſt war, und den zur Trockne abgedampften Auszug mit Alkohol von 46° B. behandelt. Dieſer weingeiſtige Auszug wurde zur Syrupsconſiſtenz abgedampft, dann noch einmal in Waſſer aufgelöſt, die Auflöſung filtrirt und mit gebrannter Magneſia behandelt, wodurch ſich das Thein ausſchied. Es wurde nebſt dem Magneſiaüberſchuß auf einem Filter geſammelt und dann mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholiſchen Auflöſung kryſtalliſirte das Thein durch Verdampfung des Alkohols in zarten federartigen Prismen. Auch aus der von Magneſiarückſtand abfiltrirten wäſſerigen Flüſſigkeit kryſtalliſirte Thein. Vom Waſſer bedarf es 35 bis 40 Theile bei gewöhnlicher Temperatur zur Auflöſung. Mit Säuren bildet es kryſtalliſirbare Salze.

S. 662. (Z. 12. v. o.) Das Morphin iſt in Äther unauflöslich, und unterſcheidet ſich dadurch ſehr leicht vom Opian, welches vom Äther aufgelöſt wird.

§. 667. Digitalin. Dieſer bittere wirkſame Beſtandtheil der Digitalis ſcheint nach einer neuern von Dulong angeſtellten Unterſuchung nicht in die Reihe der Alkaloide zu gehören. Indeſſen laſſen ſich die baſiſchen Eigenſchaften deſſelben auch nicht läugnen. Dulong ſtellt das Digitalin auf folgende Weiſe dar: das wäſſerige Extract der Digitalis purp. wird in Alkohol aufgelöſt und mit eſſigſaurem Blei behandelt, um den Gerbeſtoff die Gallusſäure u. ſ. w. niederzuſchlagen. Das in der Solution zurückbleibende eſſigſaure Digitalin wird mittelſt Schwefelwaſſerſtoff von allem Bleigehalte, dann mittelſt Weinſteinſäure vom Kaligehalte befreit, dann abgedampft und in Eſſigäther aufgelöſt. Wenn man dieſe Solution mit einer wäſſerigen Glauberſalzauflöſung von 15° Dichtigkeit ſchüttelt, ſo löſt ſich das eſſigſaure Digitalin auf, und es ſcheiden ſich harzige Flocken aus. Nimmt man hingegen eine möglichſt concentrirte Glauberſalzauflöſung, ſo löſt ſie das Digitalin nicht auf. Durch Abdampfung und Behandlung mit Alkohol läßt ſich das Digitalin ſehr leicht wieder vom Glauberſalze trennen. Im concentrirten Zuſtande ſtellt es eine extractähnliche Maſſe von röthlichgelber Farbe und ſehr bittern Geſchmacke dar. Es iſt auflöslich in Waſſer und Alkohol, aber unauflöslich in Äther. Dulong verſteht hierunter wahrſcheinlich abſolut reinen Schwefeläther; auch ſcheint ſich alles, was er von Digitalin ſagt, nur auf die eſſigſaure Verbindung deſſelben zu beziehen; denn daß ſich dieſer Pflanzenſtoff, ſo wie derſelbe in der Digitalis enthalten iſt, wenigſtens in dem gewöhnlichen Äther der Officinen auflöſt, iſt bekannt, auch habe ich es durch Verſuche beſtättiget gefunden. Vom Galläpfelaufguß und vom baſiſchen eſſigſauren Blei wird das Digitalin aus ſeiner Auflöſung gefällt. Andere Metallſalze ſcheinen aber nicht darauf zu wirken. Nach Dulong enthält es keinen Stickſtoff.

S. 674. Conin. L. Gieſeke hat eine intereſſante Unterſuchung über den Saamen von Conium maculatum angeſtellt, welche lehrt, daß darinn derſelbe heroiſche Beſtandtheil vorhanden iſt, wie in den Blättern, und daß dieſer leicht tödtliche Stoff, welchen er Conin nennt, nicht die Eigenſchaften der bisher bekannten Alkaloide beſitzt, ſondern flüchtig iſt.

Nach Gieſeke erhält man das Conin auf folgende Weiſe: Ein aus den Saamen, oder Blättern, von Conium maculatum mit Weingeiſt bereitetes Extract bringt man mit Waſſer und Magneſiahydrat in eine Retorte und erhitzt das Ganze nach angelegter möglichſt kalt gehaltener Vorlage, mäßig und langſam, wodurch das durch Magneſia in Freiheit geſetzte Conin nebſt Ammoniak als eine wäſſerige Flüſſigkeit, welche eine gelbe Farbe und einen ſehr narkotiſchen ſtechend ammoniakaliſchen Geruch beſitzt, der ſehr zu Thränen und zu Huſten reitzt, in die Vorlage übergeht. Wenn man dieſes giftige Deſtillat mit Schwefelſäure neutraliſirt, ſo verliert das Conin ſeine flüchtige Eigenſchaft, und beim Abdampfen der Flüſſigkeit kryſtalliſirt in der Kälte ſchwefelſaures Ammoniak, und das ſchwefelſaure Conin bleibt als eine bräunliche Flüſſigkeit von Syrupsconſiſtenz, narkotiſchem Geruche und brennend bitterm Geſchmacke zurück. Es iſt in Waſſer und Alkohol leicht auflöslich; auch wird es von alkoholhaltigem Äther aufgelöſt. Hr. L. Gieſeke hat 1 Gran von dieſem ſchwefelſaurem Conin einem Kaninchen eingegeben; es folgten bald Krämpfe, Lähmung der Extremitäten und nach 55 Minuten der Tod. 5 Gran tödteten ein anderes Kaninchen in Zeit von 2 Minuten.

Man kann übrigens das Conin auf einem kürzern Wege auch dadurch darſtellen, daß man die zerquetſchten Saamen von Conium unmittelbar mit Magneſiahydrat, oder mit Bleioxydhydrat vermengt und der Deſtillation un-

terwirft. Man erhält in der Vorlage eine gelbliche etwas bitter ſchmeckende und narkotiſch riechende Flüſſigkeit, welche bei Anwendung von Bleihydrat nicht alkaliſch reagirt; bei Anwendung von Magneſia hingegen freies Ammoniak enthält, und wie oben mit Schwefelſäure neutraliſirt und abgedampft werden muß, um das Conin in einem reinern und concentrirtern Zuſtande zu erhalten, wo es ſehr giftig wirkt. In Verbindung mit Ammoniak iſt das Conin ſehr flüchtig und von einem ſehr narkotiſchen, den Kopf einnehmenden Geruche; allein, wenn das Ammoniak mit Schwefelſäure neutraliſirt wird, ſo kann das Conin (wahrſcheinlich als Sulfat) zur Extractconſiſtenz abgedampft werden, und es beſitzt nur noch einen ſchwachen Geruch. In dieſem Zuſtande giebt das Conin mit Jodtinctur einen häufigen faſt fleiſchrothen, mit Gallustinctur einen geringen bräunlichen, mit Zinnchlorid einen gelben, und mit Chlorplatin einen bräunlichen Niederſchlag. Daß auch eſſigſaures Blei, ſalpeterſaures Queckſilberoxydul u. ſ. w. gefällt werden, läßt ſich der Gegenwart der Schwefelſäure zuſchreiben.

Cynapin. Man ſollte vermuthen, daß die Hundsgleiſe, Aethusa Cynapium, welche in ihrer Wirkung mit dem Conium ziemlich übereinſtimmt, ein ähnliches Princip enthalte wie dieſes; allein H. Ficinus hat gefunden, daß dieſe bekannte Giftpflanze einen kryſtalliſirbaren alkaloidiſchen Stoff enthält, welcher in Waſſer und Weingeiſt aber nicht in Äther auflöslich iſt. Dieſes Cynapin kryſtalliſirt in rhombiſchen Prismen, auch giebt es mit Schwefelſäure ein ſäuliges Salz. Mehr hat Ficinus meines Wiſſens darüber bisher noch nicht bekannt gemacht.

Alkaloidiſche Producte der zerſtörenden Deſtillation thieriſcher Körper.

Otto Unverdorben hat aus den theerartigen Producten der zerſtörenden Deſtillation ſtickſtoffhaltiger Kör-

per, z. B. von Leim, Fleiſch, Haaren, Kleber u. ſ. w. flüchtige alkaloidiſche Subſtanzen dargeſtellt, nämlich dadurch, daß er das theerartige Product mit Kali und Waſſer mengte und der Deſtillation unterwarf; das Deſtillat hierauf mit Schwefelſäure ſättigte und neuerdings in einem Deſtillirapparate erhitzte, wodurch der reine Pyroäther (Pyrelain) gewonnen werden konnte, und den ſchwefelſauren Rückſtand mit Bleioxyd behandelte, um die Schwefelſäure wieder abzuſcheiden. Wird dieſe letztere Behandlung in einer Retorte bei ſehr mäßigem Feuer vorgenommen, ſo erhält man in der Vorlage zuerſt ein ungefärbtes Deſtillat in Geſtalt eines ſehr flüchtigen ätheriſchen Öls, welches Unverdorben Odorin nennt, weil es einen ſtarken Geruch beſitzt, welcher zwiſchen dem des Ammoniaks und eines ätheriſchen Öls das Mittel hält. Dieſes Odorin hat ölige Conſiſtenz, iſt ſpecifiſch leichter als Waſſer, und darinn vollkommen auflöslich. Vom Alkohol, Äther und von ätheriſchen Ölen wird es ebenfalls aufgelöſt. Geröthetes Lakmuspapier wird davon violett und ein mit Eſſigſäure befeuchteter Stab über das Odorin gehalten, raucht wie über einer ammoniakaliſchen Flüſſigkeit. Mit Säuren bildet es neutrale und ſaure, in Waſſer auflösliche Verbindungen, welche nicht mehr den ſtarken Geruch des reinen Odorins beſitzen, und in der Hitze zum Theil zerſetzt werden. Mit ſchwachen Säuren, welche in Waſſer ſchwer auflöslich ſind, z. B. mit Benzoeſäure, Boraxſäure und Kohlenſäure verbindet es ſich ſchwieriger, und dieſe Verbindungen zerſetzen ſich ſchon in der Siedhitze von ſelbſt wieder. Die Odorinſalze konnte Unverdorben nicht kryſtalliniſch erhalten, ſie ſtellten im concentrirten Zuſtande nur dickliche in Alkohol auflösliche Flüſſigkeiten dar. Mit Goldchlorid giebt es einen gelben Niederſchlag aus Chlor, Gold und Odorin beſtehend, welcher in Waſſer ſehr ſchwer auflöslich iſt. Auf ähnliche Weiſe verhält ſich das Platinchlorid. Auch ſchwe-

felſaures Kupfer, ſalzſaures Eiſenoxyd, ſalzſaures Uranoxyd und ſalzſaures Zinnoxyd in Waſſer gelöſt, werden von einer Löſung des Odorins gefällt. Überhaupt bildet es gerne mit Metallſalzen Doppelverbindungen. Übrigens wird das Odorin durch ſtärkere Salzbaſen aus ſeinen Verbindungen getrieben. Das eſſigſaure, ſalzſaure und ſalpeterſaure Odorin läßt ſich mit Waſſer deſtilliren. Mit Chlor bildet das Odorin eine dickliche gelbe Flüſſigkeit, welche vom Waſſer zerſetzt wird. Zum Jod verhält es ſich auf ähnliche Weiſe. Mit Harzen geht es gleichfalls eigene Verbindungen ein.

Das Odorin bildet ſich auch in reichlicher Menge bei Behandlung des thieriſchen ätheriſchen Öls mit Salpeterſäure.

Wenn bei der Deſtillation des Odorins dieſes alles in die Vorlage übergegangen iſt, ſo erhitzt ſich der Inhalt in der Retorte ſtärker und es deſtillirt nun eine andere, dem Odorin ähnliche, ölige Flüſſigkeit, welche ſich leicht dadurch unterſcheidet, daß ſie weniger flüchtig und weniger in Waſſer auflöslich iſt, und deßhalb leicht eine trübe Flüſſigkeit damit bildet; übrigens aber ebenfalls baſiſcher Natur iſt, und das geröthete Lakmus violett färbt.

Dieſes weniger flüchtige Alkaloid nennt Unverdorben „Animin" (von Oleum *animale*?) Es fordert zu ſeiner Auflöſung ungefähr 20 Theile kaltes Waſſer, und vom ſiedenden eine noch größere Menge. Aber in Alkohol, Äther und ätheriſchen Ölen löſt es ſich eben ſo leicht, wie das Odorin. Auch in ſeinem Verhalten zu Säuren und Metallſalzen, ſo wie auch zu Chlor, Jod und zu den Harzen iſt es dem Odorin ähnlich.

Wenn man nach der Deſtillation des Animins den Rückſtand in der Retorte mit 20 Theilen kalten Waſſers auswäſcht, ſo löſt ſich der Reſt von Animin auf, und es ſenkt ſich eine ölige Flüſſigkeit zu Boden, welche ebenfalls

baſiſche Eigenſchaften beſitzt, und von Unverdorben „Olanin“ (von *Ol*-eum *ani*-male).

Dieſes Olanin iſt ölig, farbenlos, ſchwerer als Waſſer, und ſehr wenig in demſelben auflöslich, es hat einen ähnlichen nicht unangenehmen Geruch, wie Animin, faſt dem friſchen Honig ähnlich. An der Luft bräunt es ſich nach längerer Zeit und bildet etwas Fuſcin (Siehe weiter unten). In Alkohol und Äther löſt es ſich in jedem Verhältniße. Auf geröthetes Lakmus wirkt es nur wenig; mit Säuren giebt es unkryſtalliſirbare Verbindungen, die ſich denen des Odorins ähnlich verhalten. Mit Goldchlorid giebt das Olanin eine ölige dunkelbraungelbe Verbindung, die ſehr wenig in Waſſer löslich iſt, aber vom Alkohol und Äther in jedem Verhältniß aufgelöſt wird. Mit Platinchlorid verhält es ſich auf ähnliche Weiſe, nur mit dem Unterſchiede, daß ſich dieſes theerartige Doppelſalz leichter in Waſſer und nicht in Äther auflöſt. Auch mit mehreren andern Metallſalzen bildet es ölige oder harzartige Verbindungen.

Hr. Unverdorben hat noch ein viertes öliges Alkaloid dargeſtellt und es Ammolin genannt. Man erhält es auf folgende Weiſe: Wenn man das ſchwarze theerartige Product der Deſtillation thieriſcher Körper (Oleum animale foetidum) mit verdünnter Schwefelſäure und Waſſer mengt, ſo daß die Säure vorherrſcht, ſo werden die öligen Alkaloide davon gebunden. Nachdem die Flüſſigkeit unter öftern Umrühren oder Schütteln einige Stunden geſtanden hat, wird die ſaure Flüſſigkeit abgeſondert und durch Leinwand geſeiht. Hierauf läßt man ſie in einer Porcellanſchale 3 Stunden lang kochen, während das verdampfende Waſſer von Zeit zu Zeit erneuert wird. Die dadurch dunkelbraun gewordene Flüſſigkeit ſetzt dabei einen harzigen Körper ab, der ſich durch Oxydation des Öls gebildet hat. Die braune ſaure Flüſſigkeit wird mit einem

Vierzigſtel ihres Gewichts Salpeterſäure verſetzt, dann bis auf ein Viertel eingedampft und zuletzt wieder mit Waſſer bis auf ihr voriges Volumen verdünnt. Dieſe ſaure ſchwefelſaure Verbindung ſättiget man hierauf ſo weit mit kohlenſaurem Natron, daß ſie das Lakmuspapier nur noch ſchwach röthet, und die ſtärkere Baſis feſt hält, während die flüchtigern und ſchwächern Baſen durch Erhitzung ausgetrieben werden können. Kocht man daher die Flüſſigkeit in dieſem Zuſtande der Sättigung in einer Retorte, ſo geht außer Waſſer auch das Odorin und Animin völlig frei von Ammoniak die Vorlage über, und können auf dieſe Weiſe gewonnen werden. Nachdem nun dieſe beiden flüchtigern Alkaloide getrennt ſind, wird die in der Retorte rückſtändige Flüſſigkeit filtrirt und in einer offenen Schale unter beſtändigem Sieden nach und nach mit ſo viel kohlenſaurem Natron verſetzt, als nöthig iſt, das in der ſchwach ſäuerlichen Flüſſigkeit vorhanden geweſene ſchwefelſaure Ammoniak zu zerſetzen und letzteres zu verflüchtigen. Aus der mit überſchüſſigem kohlenſauren Natron verſetzten Flüſſigkeit ſcheidet ſich beim Abdampfen und Erkalten eine ölige braune Subſtanz ab, welche ehvor mit Schwefelſäure verbunden war, und mithin gleichfalls zu den Salzbaſen gerechnet werden muß.

Dieſes ölige Alkaloid nennt Unverdorben „Amolin."

Um es rein zu erhalten, muß es von der übrigen Flüſſigkeit abgeſondert und für ſich der Deſtillation unterworfen werden. Was in die Vorlage übergeht, iſt noch kein ganz reines Amolin, denn es enthält etwas von einem ſpirituösrettigartig riechenden ätheriſchen Öle mit einer Spur Blauſäure und Ammoniak, wovon es durch Sieden mit Waſſer gereinigt werden kann.

Das reine Amolin iſt ölig, ungefärbt, ſchwerer als Waſſer, hat einen hohen Siedepunkt, der den der fetten

Öle faſt erreicht, deſtillirt mit Waſſer ſehr wenig über und löſt ſich ungefähr in 40 Theilen ſiedenden und 200 kalten Waſſers. Alkohol und Äther löſen das Ammolin in jedem Verhältniße. Geröthetes Lakmus wird davon wieder blau. Mit Säuren bildet es unkryſtalliſirbare Salze. Das ſalzſaure und eſſigſaure Ammolin laſſen ſich faſt ohne Zerſetzung deſtilliren. In der Siedehitze iſt das Ammolin im Stande einen Theil Ammoniak aus ſeinen Salzen auszutreiben. Mit Metallſalzen bildet es ähnliche Doppelſalze, wie das Odorin. Vom Chlor wird es zerſtört, und in Animin, Fuſcin, Extraktivſtoff und ſalzſaures Ammoniak verwandelt.

Wenn man das theerartige Produkt der zerſtörenden Deſtillation mit ätzender Kalilauge einer neuen Deſtillation unterwirft, um die flüchtigern Alkaloide, nämlich das Odorin und Animin abzuſcheiden, bleibt im Rückſtande nebſt der wäſſerigen Flüſſigkeit, welche brandſaures Kali nebſt Olanin enthält, noch ein in Waſſer unauflöslicher Theer, in welchem Unverdorben noch ein fünftes Alkaloid entdeckte und es wegen ſeiner braunen Farbe Fuſcin nannte.

Dieſes Fuſcin wird erhalten, wenn man den theerartigen Rückſtand von der alkaliſchen Flüſſigkeit abſondert und mit Eſſigſäure behandelt, wodurch eſſigſaures Fuſcin entſteht. Wenn man dieſe eſſigſaure Auflöſung mit Kali zerſetzt, ſo ſchlägt ſich ein gelbbraunes Pulver nieder, welches unreines Fuſcin iſt, und von abſolutem Alkohol aufgelöſt wird. Was dieſer Unauflösliches zurückläßt, iſt eine beſondere Verbindung des Fuſcins. Durch Verdampfung des Alkohols erhält man das reine Fuſcin. Dieſes iſt ein braunes, unſchmelzbares Pulver, keineswegs harzartig. Beim Erhitzen verkohlt es ſich und verbreitet einen Geruch nach verbranntem Horn. In verdünnten Säuren iſt das Fuſcin leicht auflöslich; es bildet damit braune, bröckliche, nicht kryſtalliſirbare, aber auch nicht zerfließliche Verbindungen.

Die Auflöſungen des Fuſcins in Säuren ſind gelbbraun, werden aber an der Luft roth, und ſetzen eine braune Subſtanz ab, welche in Kali, Alkohol und Äther unauflöslich iſt, und derjenigen Subſtanz gleicht, welche ſich durch Oxydation des animaliſchen Pyroäther's (Ol. animale Dippelii. §. 101. Nro. 6.) an der Luft bildet. Auch das Fuſcin für ſich erleidet an der Luft dieſe Veränderung.

Bei der zerſtörenden Deſtillation des Indigo erhielt Hr. Unverdorben auch eine alkaloidiſche Subſtanz, welche mit Säuren kryſtalliſirbare Verbindungen einzugehen vermag, daher ertheilte er derſelben den Namen „Kryſtallin.“ Es wird auf ähnliche Weiſe dargeſtellt, wie das Odorin. Es iſt flüſſig, farblos, mit Waſſer leicht zu verflüchtigen, ſchwerer als Waſſer, und darin weniger auflöslich, als das Odorin. Der Geruch des Kryſtallins iſt dem des friſchen Honigs ähnlich. Das geröthete Lakmus wird davon zwar nicht gebläuet, allein deſſen ungeachtet geht es mit Säuren kryſtalliſirbare Verbindungen ein. Sowohl für ſich, als auch in Verbindung mit Säuren, wird das Kryſtallin an der Luft oxydirt, dunkel gefärbt und in ſeiner Natur verändert.

S. 676. Piperin. Nach Göbel beſteht es in 100 aus 80,95 Kohlenſtoff, 8,13 Waſſerſtoff und 10,92 Sauerſtoff.

S. 678. Zanthopikrit. Chevalier und Pelletan fanden in der Rinde von Zanthoxylon Caribaea Lam. (Zanthoxylon clava Herculis Lin.) eine grünlich gelbe, in Waſſer und Alkohol leicht auflösliche, in Äther aber unauflösliche, in Nadeln kryſtalliſirbare Subſtanz, welche ſie mit dieſem Namen bezeichneten.

Plumbagin; eine kryſtalliſirbare, in der Wurzel von Plumbago europaea von Dulong entdeckte Subſtanz. Man erhält dieſes Plumbagin, wenn man einen

mit Äther bereiteten Auszug der Wurzel langſam verdunſten läßt. Es ſcheidet ſich zugleich eine ſchwarze fettigölige Subſtanz aus, womit die Kryſtalle verunreiniget ſind, daher muß man das Plumbagin durch wiederholtes Kryſtalliſiren, dann durch Behandlung mit kochendem Waſſer und heiße Filtration zu reinigen ſuchen. Im reinen Zuſtande erſcheint es in kleinen goldgelben ſpießigen Kryſtallen; es beſitzt einen brennend ſcharfen Geſchmack, iſt in kaltem Waſſer ſchwierig, in kochendem aber leicht auflöslich, wird auch von Säuren, von Alkohol und Äther leicht aufgelöſt. Übrigens iſt es neutral. Von Alkalien und baſiſch-eſſigſaurem Blei wird es kirſchroth gefärbt; durch Säuren wird dieſe Färbung wieder aufgehoben.

§. 679. Althäin. Wenn man ein mit kaltem Waſſer bereitetes Extract der Eibiſchwurzeln mit kochendem Alkohol behandelt, und die alkoholiſche Auflöſung langſam verdampfen läßt, ſo erhält man nebſt einem fetten Öle, Kryſtalle in grünlichen Körnern und Nadeln, welche Bacon für ein äpfelſaures Salz eines neuen Alkaloids, welches er Althäin nannte, hielt. Pliſson zeigte hierauf, daß die aus dem Althaea-Extract erhaltenen Kryſtalle mit dem Aſpargin übereinſtimmen und daß ſie eine eigenthümliche Säure, welche er Aſparartſäure (Acide aspartique) nennt, verbunden mit Ammoniak enthalten. Um die Aſparartſäure zu erhalten, werden die Kryſtalle mit Waſſer und Bleioxydhydrat gekocht, wobei ſich Ammoniak verflüchtiget, und aſparartſaures Blei niederſchlägt. Dieſes wird mit Waſſer und Weingeiſt ausgewaſchen, hierauf in Waſſer gerührt und mit Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt. Die Aſparartſäure kryſtalliſirt beim Abdampfen in Blättchen wie Boraxſäure; ſie iſt wenig ſauer und nur von geringer Mächtigkeit, in kaltem Waſſer ſchwer auflöslich; vom Alkohol wird ſie gar nicht aufgelöſt.

Das Aſpargin der Althäa iſt ſtickſtoffhaltig.

Blondeau und Pliſſon haben auch in der Wurzel von Symphytum officinale Aſpargin gefunden. Auch die Süßholzwurzel ſcheint dieſelbe kryſtalliſirbare Subſtanz zu enthalten.

Gallen-Aſpargin. Thiedemann und Gmelin fanden in der Ochſengalle eine dem Aſpargin ähnliche Subſtanz, welche in durchſichtigen farbeloſen, unregelmäßig ſechsſeitigen mit 4 bis 6 Flächen zugeſpitzten Prismen kryſtalliſirte, zwiſchen den Zähnen knirſchte, einen friſchen, weder ſüßen noch ſalzigen noch ſonſt ausgezeichneten Geſchmack hatte, neutral, luftbeſtändig, bei 12° C. in 15,5 Waſſer und in der Siedehitze noch leichter auflöslich war. Die Solution zeigte weder auf Säuren, noch auf Metallſalze eine beſondere Reaction. Dieſes Gallen-Aſpargin löſte ſich übrigens in verdünnten Säuren ohne eine Zerſetzung zu erleiden; vom Alkohol forderte es bei 36° 513 Theile zur Auflöſung.

S. 679. Heſperidin. Lebreton nahm die weißliche markige Subſtanz von friſchen unreifen Pomeranzen, welche von der Epidermis und dem innern ſaftigen Theile befreiet war, zog ſie mit Waſſer aus, dampfte den Auszug bis auf 1/4 ein, ſättigte hierauf die darin vorhandene Äpfelſäure mit Kalkwaſſer und ließ dann die Flüſſigkeit bis zur Syrupsconſiſtenz abdampfen. Dieſer Auszug wurde mit Alkohol behandelt, die alkoholiſche Auflöſung gab durch Verdünſtung ein bitteres, körniges Extract. Als man dieſes im 20fachen Gewichte Eſſig auflöſte, fiel ein weißes Pulver nieder, welches Lebreton Heſperidin nennt, weil der Pomeranzenbaum in die Familie der Heſperideen gehört. Es iſt bitter, wahrſcheinlich vom anhängenden Extracte, unauflöslich in kaltem Waſſer, wenig auflöslich in ſiedendem Waſſer, unauflöslich in Äther; vom kochenden Alkohol wird es leicht aufgelöſt. Öle, auch eſſigſaures Blei wirken nicht darauf. Beim Erhitzen iſt es

ſchmelzbar. Aus dieſen Eigenſchaften ergiebt ſich, daß das Heſperidin einige Ähnlichkeit mit Olivil, auch mit Piperin hat.

Cornin. Charpenter in Philadelphia bezeichnete mit dieſem Namen eine graulich weiße, in Waſſer auflösliche Subſtanz, welche er in Cornus florida, einem nordamerikaniſchen Gewächſe gefunden hat, und welche fieberwidrig wirken ſoll.

§. 680. Seifenſtoff. Dr. Osborne fand, daß der Seifenſtoff der Saponaria oft mehr als ein anderer Stoff Ähnlichkeit mit Pikrotoxin hat, indem derſelbe auch in weißen ſtrahlig gefiederten Prismen zu kryſtalliſiren vermag, einen bittern Geſchmack beſitzt, neutral und ſowohl in Weingeiſt, als auch in Waſſer auflöslich iſt, vom abſoluten Alkohol und Äther aber nicht aufgelöſt wird. Nach der Blüthezeit ſoll die Saponaria nichts davon enthalten.

Salicin. Dieß iſt der bittere baſiſche Stoff, welcher in mehreren Arten Salix enthalten iſt. Ich habe das Salicin auf folgende Weiſe dargeſtellt: Der wäſſerige Weidenrindenauszug wurde mit eſſigſaurem Blei gefällt, dann die abfiltrirte Flüſſigkeit mit Eiweiß und Knochenkohle behandelt, um den Gerbeſtoff völlig abzuſcheiden; hierauf wurde die filtrirte Flüſſigkeit durch Schwefelwaſſerſtoff von allem Bleihinterhalte befreyet, aufs Neue filtrirt und abgedampft; auf dieſe Weiſe erhielt ich eſſigſaures Salicin als eine ungefärbte ſehr rein bittere Flüſſigkeit. Durch ferneres Abdampfen erhielt ich eine gelbliche extractartige Maſſe, welche einen balſamiſchen Weidengeruch, einen bittern Geſchmack beſaß, und in Waſſer, Alkohol und in Säuren vollkommen auflöslich war. Mit den letztern bildet das Salicin neutrale Verbindungen. Hr. Fontana in Loziza hat ſchon vor einigen Jahren aus der Rinde von Salix alba ein ſchwefelſaures Salicin dargeſtellt.

Pſeudochinin. Mit dieſem Namen könnte man den baſiſchen Bitterſtoff bezeichnen, welchen Vauquelin

in der Rinde von Solanum Pseudochina, einem kleinen braſilianiſchen Baume entdeckt hat. Dieſes Pſeudochinin befindet ſich in der Rinde in Verbindung mit einem Harze, es iſt extractartig, in Waſſer, Weingeiſt und Säuren auflöslich, und wird durch Gallus-Infuſum aus ſeiner Auflöſung gefällt; eſſigſaures Blei, ſalpeterſaures Silber u. ſ. w. bringen hingegen keinen Niederſchlag hervor.

Asbolin (von ἡ ἄσβολη Ruß). Mit dieſem Namen hat Braconnot den in Äther auflöslichen Beſtandtheil des Glanzrußes bezeichnet. Dieſer Stoff iſt ölig, gelb, wenig flüchtig, leichter als Waſſer, hat einen ſehr ſcharfen und bittern Geſchmack, iſt nicht nur in Äther, ſondern auch in Alkohol, aber nicht in Terpentinöl auflöslich. Die alkoholiſche Solution wird vom Waſſer nicht getrübt. Die wäſſerige Solution giebt mit eſſigſaurem Blei, mit ſalpeterſaurem Silber, und Galläpfelaufguß Niederſchläge, wird mit ſchwefelſaurem Eiſenoxyd beinahe ſchwarz und mit ätzenden Alkalien blutroth gefärbt. Durch Deſtillation giebt das Asbolin ein ammoniakaliſches Produkt.

S. 680. Pikromel. Dieſen merkwürdigen Beſtandtheil der Galle erhält man nach L. Gmelin auf folgende Weiſe rein: Abgedampfte Galle wird mit Alkohol ausgezogen, und dieſer Auszug neuerdings zur Extractconſiſtenz abgedampft, dann wieder in Waſſer aufgelöſt, und nach und nach erſt mit Bleizucker, und hierauf mit baſiſchem eſſigſauren Blei präcipitirt. Die von dem Niederſchlage abfiltrirte Flüſſigkeit wird mit Schwefelwaſſerſtoff von allem Bleigehalte gereiniget, und zur Syrupsconſiſtenz abgedampft. In der Kälte ſcheidet ſich eine krümliche Materie in Krümchen aus, welche die Hälfte der Maſſe beträgt, und durch Abwaſchen mit kaltem Waſſer, Anflöſen in kochenden Waſſer, Abdampfung, Erkalten, und Auspreſſen von allen ſalzigen und andern Theilen gereiniget werden muß.

Dieſer Stoff verdient nun nicht mehr den Namen Pikromel, denn er ſchmeckt nicht mehr bitter, ſondern ſüß, daher wollen wir ihm lieber den Namen Gallenſüß geben. Er erſcheint in durchſichtigen, kryſtalliniſchen Krümchen, iſt luftbeſtändig, in Waſſer und Alkohol leicht auflöslich; geht mit Hefe nicht in Weingährung, und verhält ſich zu den meiſten Reagentien ziemlich indifferent, nur mit Salpeterſäure wird er präcipitirt. Er beſteht aus Kohlenſtoff, Stickſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff und ſcheint im übrigen viele Ähnlichkeit mit dem Glycerin zu beſitzen, welches nach Chevreul den baſiſchen Beſtandtheil des Fettes ausmacht.

S. 686. Harnſtoff. Wöhler hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, daß ſich der Harnſtoff auch künſtlich erzeugen läßt, wenn Kyanſäure und Ammoniak auf einander einwirken. Am beſten erhält man denſelben, wenn man kyanſaures Silberoxyd durch Salmiakauflöſung, oder kyanſaures Bleioxyd durch ätzendes Ammoniak zerſetzt. Wöhler erhielt auf dieſe Weiſe den Harnſtoff in farbloſen, klaren oft mehr als zollangen Kryſtallen, die ſchmale rechtwinklige, vierſeitige Prismen ohne beſtimmte Zuſpitzung darſtellten. Unter den Eigenſchaften des Harnſtoffes iſt auch die bemerkenswerth, daß dieſe Subſtanz in einer Retorte erhitzt, außer einer großen Menge kohlenſauren Ammoniaks, zuletzt auch Kyanſäure von ſich giebt, welche ſich durch einen ſtechenden, Eſſigſäure ähnlichen, Geruch auszeichnet. Was die chemiſche Conſtitution des Harnſtoffs betrifft, ſo bemerkt Wöhler, daß ſie mit jener des kyanſauren Ammoniaks übereinſtimmt, wenn man dazu noch 1 Aq. Waſſer rechnet; der Harnſtoff beſteht nämlich aus $C^2 N^4 H^8 O^2$.

Literatur.

Zur Seite 26.

Ausführliche Lehr- und Handbücher der Chemie.

J. Jacob Berzelius, Lehrbuch der Chemie. Nach des Verf. schwedischer Bearbeitung der Blöde-Palmstädt'schen Auflage, übersetzt v. F. Wöhler. 3 Bände. (Bd. I. 1825. Bd. II. 1826. Bd. III. 1827 u. 1828. Dresden, in der Arnoldischen Buchhandlung.)

Anmerk. Die erſten 2 Bände handeln von den unorganiſchen, und der 3te Band von den Pflanzenkörpern. Die thieriſchen Körper werden wahrſcheinlich im 4ten Bande folgen.

Leop. Gmelin, Handbuch der theoretischen Chemie. Erster Band. 3te verbesserte und vermehrte Auflage. Frankfurt a. M., bei Franz Varrentrapp, 1827.

Anmerk. Der 2te Band dieſer 3ten Auflage wird wahrſcheinlich in Bälde ausgegeben werden.

R. T. Meißner, Handbuch der allgemeinen und techniſchen Chemie. Wien, bei Carl Gerold.

Anmerk. Von dieſem ausführlichen Werke iſt 1827 vom fünften Bande die erſte Abtheilung erſchienen, welche von den azotfreyen organiſchen Subſtanzen handelt.

L. J. Thenard, Lehrbuch der theoretiſchen und praktiſchen Chemie. Vierte neu durchgeſehene, vermehrte und verbeſſerte Auflage. Überſetzt und vervollſtändigt von M. G. Th. Fechner. In ſechs Bänden. Leipzig, bei Leopold Voß. 1825—1828.

Anmerk. Der 1te Band, welcher 1825 mit 19 Kupfertafeln erſchienen iſt, enthält die Einleitung, die Imponderabilien, und von den Ponderabilien, die einzelnen Elemente und ihre nicht oxydirten Verbindungen.

Der 2te und 3te Band, welche 1826 mit 8 Kupfertafeln erſchienen ſind, enthalten die oxydirten unorganiſchen Verbindungen, alſo die Oxyde, Säuren, Alkalien und Salze.

Der 4te und 5te Band, welche 1826, 1827 und 1828 mit 6 Kupfertafeln erſchienen ſind, und die organiſchen Körper enthalten, führen noch den beſondern Titel Repertorium der organiſchen Chemie von M. G. Th. Fechner und ſtellen ſo ein für ſich beſtehendes Ganzes in 5 Bänden dar, indem Fechner die organiſchen Körper und die damit und daraus erzeugten chemiſchen Verbindungen weit ausführlicher und vollſtändiger abhandelt, als es Thenard gethan hatte.

Der 6te und letzte Theil (oder wenn man will vom Ganzen der 9te Band) enthält den analytiſchen Theil der Chemie und die Literatur und iſt gleichfalls 1828 erſchienen.

Dr. Rudolph Brandes, Repertorium für die Chemie als Wiſſenſchaft und Kunſt. Erſter Band von A bis Anticken. Mit 6 Kupfertafeln. Hannover, 1826. Hahnſche Hofbuchhandlung. — Zweiten Bandes erſte Lieferung Antimon bis Araucaria. 1827.

Anmerk. Dieſes Repertorium, welches in alphabetiſcher Ordnung erſcheint, wird ſeiner Zeit die vollſtändigſte und ausführlichſte chemiſche Encyclopädie, wovon die bisherige Literatur noch kein Beyſpiel darbietet.

Unter den kleinern Lehrbüchern und Compendien ſind vorzüglich zu bemerken

Wiliam Henry. The Elements of experimental Chemistry, wovon 1826 die 10te Auflage in 2 Octavbänden zu London erſchienen iſt.

Fr. Wurzer's Handbuch der populären Chemie. 4te Auflage. Leipzig, 1826.

Otto Linne Erdmann, populäre Darſtellung der neuern Chemie mit Berückſichtigung ihrer techniſchen Anwendung. Leipzig, 1828.

In die Reihe der chemiſchen Zeitſchriften iſt ſeit Januar 1828 neu eingetreten

Otto Linnés Erdmanns Journal für technische und ökonomische Chemie; wovon jährlich 12 Hefte oder 3 Bände erſcheinen.

Schließlich iſt noch von Wichtigkeit

J. Berzelius Jahresbericht über die Fortſchritte der phyſiſchen Wiſſenſchaften, welcher ſeit 1822 in den Abhandlungen der Akademie der Wiſſenſchaften zu Stockholm in ſchwediſcher Sprache erſcheint, und als teutſche Überſetzung in Tübingen bei Heinrich Laupp jährlich beſonders ausgegeben wird. Der ſiebente Jahresbericht vom Jahr 1827 iſt als Überſetzung 1828 erſchienen, und der achte vom Jahr 1828, im Teutſchen 1829.

Dritter Abſchnitt.

B.

Metalloide der Alkalien.

§. 184.

Ammonium, Ammoniak. (H_3N).

Darſtellung, Eigenſchaften, Conſtitution ſiehe §. 40. Die Bildung des Ammoniaks erfolgt unter verſchiedenen Umſtänden ſehr häufig von ſelbſt, vorzüglich wenn der durch Waſſer-Zerſetzung freiwerdende Waſſerſtoff Gelegenheit findet ſich mit Stickſtoff zu vereinigen. So hat Vauquelin gefunden, daß ſich Ammoniak erzeugt, wenn Eiſen in feuchter Luft roſtet, weil dieß durch Waſſerzerlegung geſchieht; ſo hat ſich auch Woodhouſe überzeugt, daß ſich Ammoniak entwickelt, wenn ein ſtark erhitztes Gemenge von Kohle und Kali mit Waſſer befeuchtet wird. Faraday, welcher über dieſen Gegenſtand mehrere Verſuche angeſtellt hat, beobachtete dieſelbe Ammoniak-Entwicklung, als er organiſche Subſtanzen, wenn ſie auch keinen Stickſtoff enthielten, z. B. Zucker, Holzfaſer u. d. gl. mit Kalihydrat erhitzte. Eine ähnliche Ammoniak-Entwicklung erfolgt auch, wenn man ein leicht oxydirbares Metall, z. B. Mangan, Zink, Eiſen, Arſenik, Zinn u. ſ. w. glühend mit feuchtem Kali in Berührung bringt; ſtatt Kali kann man auch ein anderes fixes Alkali, z. B. Natron, Baryt, Kalk nehmen; allein andere baſiſche Oxyde z. B. Mangan-, Zink-, Eiſen-,

Kupfer-, Blei-Oxyd ꝛc. bringen dieſe Wirkung nicht hervor, wahrſcheinlich weil ſie das Waſſer weniger feſt zurückhalten, und den Stickſtoff der Luft weniger zu condenſiren geneigt ſind als die fixen Alkalien. Daß die fixen Alkalien, wenn ſie mit glühenden Körpern, welche Waſſerſtoff- oder Kohlenwaſſerſtoffgas entwickeln, in Berührung kommen, den Stickſtoff der Luft verdichten und mit dem Waſſerſtoffe zu Ammoniak vereinigen, auf eine ähnliche Weiſe nämlich wie Platinſchwam den Sauerſtoff verdichtet und mit Waſſerſtoff zu Waſſer vereiniget, ſcheint aus den von Faraday angeſtellten Verſuchen und Beobachtungen unbezweifelbar hervorzugehen; denn reine Alkalien, welche in Berührung mit glühendem Eiſen oder glühender Kohle kein Ammoniak mehr entwickelten, erlangten dieſe Eigenſchaft wieder, wenn ſie eine Zeit lang der atmoſphäriſchen Luft ausgeſetzt blieben.

Das Ammonium, wie es ſich mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Phosphor und einigen Metallen verbindet, beſteht höchſt wahrſcheinlich aus

4 Äq.	$H = 24{,}958$	oder	4 Äq.	$\underline{H} = 49{,}916$
1 =	$N = 88{,}518$		1 =	$\underline{N} = 177{,}036$
	113,476			226,952

Das Ammoniak hingegen, wie es ſich mit Sauerſtoffſäuren verbindet, beſteht aus

3 Äq.	$H = 18{,}718$	oder	3 Äq.	$\underline{H} = 37{,}436$
1 =	$N = 88{,}518$		1 =	$\underline{N} = 177{,}036$
	107,236			214,472.

§. 185.

Ammoniakſalze.

Das Ammoniak bildet mit Säuren größtentheils neutrale in Waſſer auflösliche leicht kryſtalliſirbare Salze, welche ſich durch einen ſalzigſtechenden Geſchmack, und durch die Eigenſchaft auszeichnen, in der Glühhitze verflüchtiget oder zerſetzt zu werden. Die Ammoniakſalze derjenigen

Säuren nämlich, welche ſelbſt ſehr flüchtig ſind, z. B. ſalzſaures, kohlenſaures, eſſigſaures Ammoniak, ſublimiren ſich beim Erhitzen ohne ſich zu zerſetzen. Die Ammoniakſalze hingegen derjenigen Säuren, welche fix oder weniger flüchtig ſind, z. B. phosphorſaures, boraxſaures, ſchwefelſaures, weinſteinſaures Ammoniak ꝛc. werden in der Glühhitze zerſetzt, indem ſich das Ammoniak verflüchtiget und die Säure frei oder als baſiſches Salz zurückläßt. Endlich zerſetzen ſich in der Glühhitze auch diejenigen Ammoniakſalze, deren Säure an ſich leicht zerſetzbar ſind, z. B. das ſalpeterſaure chlorſaure, jodſaure Ammoniak.

Die Haloidſalze des Ammoniums können ſich ohne Mitwirkung des Waſſers bilden und beſtehen; ſo z. B. entſteht Salmiak, wenn auch im völlig waſſerfreien Zuſtande Ammoniakgas und ſalzſaures Gas einander begegnen.

Allein die Sauerſtoffſalze, z. B. ſchwefelſaures-, ſalpeterſaures-, kohlenſaures- ꝛc. Ammoniak können nur unter Mitwirkung des Waſſers gebildet werden, kryſtalliſiren und fortbeſtehen.

Über die Conſtitution der Haloidſalze des Ammoniums ſind die Meinungen der Chemiker getheilt; Einige denken ſich dieſelben als Verbindungen des Ammoniaks (H^3N) mit den Waſſerſtoffſäuren als ſolchen; Andere hingegen nehmen an, daß der Waſſerſtoff der Säure mit jenem der Baſis zu Ammonium vereiniget ſey, ſo daß die Verbindung ganz nach der Analogie der übrigen Haloidſalze erſcheine, nach dieſer Anſicht iſt alſo z. B. der Salmiak nicht eine Verbindung von $H^3N + HCl$. oder $\underline{H^3N + HCl}$ ſondern ein H^4NCl, oder $H^8N^2Cl^2$. Auf jedem Falle enthält derſelbe 8 Äq. Waſſerſtoff, 2 Äq. Stickſtoff u. 2 Äq. Chlor; und es iſt ziemlich gleichgültig, ob man den Waſſerſtoff in der Säure und Baſis vertheilt, oder vereiniget ſich denkt; mir meines Theils iſt das letztere wahrſcheinlicher, indem ich mir den Salmiak als ein Azotwaſſerſtoffchlorid denke.

Die Affinität des Ammoniaks zu Säuren iſt ſehr kräftig, ſo daß es im Stande iſt, die meiſten Erden und Metalloxyde aus ihren Verbindungen zu ſcheiden, in ſo ferne nicht Doppelſalze entſtehen, welche zu bilden das Ammoniak vorzügliche Neigung hat. Allein die fixen Alkalien und alkaliſchen Erden haben eine ſtärkere Verwandtſchaft zu den Säuren als das Ammoniak, daher wird letzteres aus ſeinen Verbindungen getrieben durch Kali, Natron, Lithion, Baryt, Strontian und Kalk. Die Salze dieſer Baſen werden daher durch reines Ammoniak nicht zerſetzt, wohl aber durch kohlenſaures Ammoniak, nämlich wegen der Wirkung der doppelten Wahlverwandtſchaft, wodurch ſich auch mehrere Ammoniakſalze aus andern Salzen erzeugen laſſen. Übrigens kann man alle Ammoniakſalze durch unmittelbare Sättigung der Säuren mit Ammoniak erzeugen.

Mehrere Metalloxyde, welche auſſerdem wenig Neigung beſitzen ſich mit Salzbaſen zu verbinden, verhalten ſich zum Ammoniak wie Säuren, und bilden damit gerne auflösliche Verbindungen, nämlich das Uran-, Tellur-, Chrom-, Zink-, Kadmium-, Zinn-, Blei-, Wismuth-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Silberoxyd, ferner das Eiſen- und Silberoxydul. Auch das Gold-, Platin- und Rhodiumoxyd verbinden ſich mit Ammoniak, nur ſind dieſe letztern Verbindungen nicht im Waſſer löslich.

Beſonders ausgezeichnet iſt bei dem Ammoniak noch die Neigung ſich mit Chloriden zu verbinden ohne ſie zu zerſetzen, was von der groſſen Affinität des Chlors zum Waſſerſtoffe abzuhängen ſcheint.

Unter den Haloidſalzen des Ammoniaks iſt das wichtigſte

1. Der Salmiak (Ammoniumchlorid, ſalzſaures Ammoniak). Man hat dieſes Salz in den früheren Zeiten aus Egypten, wo es aus dem Kameelmiſte gewonnen wird,

nach Europa gebracht, nun aber wird es bei uns in Salmiakfabriken in großer Menge erzeugt, entweder durch Zerſetzung des rohen kohlenſauren Ammoniaks mittelſt Salzſäure oder mittelſt ſalzſauren Kalk, oder durch Zerſetzung des ſchwefelſauren Ammoniaks mittelſt Kochſalz oder Mutterlauge von Salinen. Meiſtens wird der Salmiak durch Sublimation dargeſtellt und gereiniget, weshalb er in großen converconcaven Kuchen im Handel vorkömmt. Übrigens kömmt er in thieriſchen und vegetabiliſchen Säften ſchon gebildet in der Natur vor; auch erzeugt er ſich als vulkaniſches Produkt.

Wenn man denſelben aus einer geſättigten Auflöſung durch langſames Erkalten kryſtalliſiren läßt, ſo erhält man ihn in vierſeitigen Doppelpyramiden, welche gewöhnlich klein und federartig zuſammengewachſen ſind. Manchmal erhält man ihn auch in langen biegſamen Fäden. Übrigens iſt er weiß, durchſcheinend, ſalzigſcharf von Geſchmack, bei mittlerer Temperatur in 3 und bei der Siedhitze in 1 Theil Waſſer auflöslich; Weingeiſt löſt nur wenig davon auf. In trockner Luft iſt der Salmiak beſtändig, allein in feuchter Luft zerfließt er langſam. Beim Erhitzen ſchmilzt er und ſublimirt ſich ohne ſich zu zerſetzen. Er beſteht aus

	nach Buchholz.	Berzelius.
1 Vol. Amm.	31 . . .	31,95
1 = Salzſäure	69 . . .	68,05
	100	100,00

2. Ammoniumjodid (Hydriodſaures Ammoniak) ſcheint in Würfeln zu kryſtalliſiren, zerſetzt ſich beim Erhitzen an der Luft ſehr leicht.

3. Ammoniumfluorid (Flußſaures Ammoniak) kryſtalliſirt in kleinen Prismen, hat einen ſtechend ſalzigen Geſchmack, iſt im Waſſer leicht auflöslich, läßt ſich bei mäßiger Hitze ſublimiren, und greift das Glas leicht an.

4. Ammoniumkyanid (blauſaures Ammoniak) durch Vermiſchung der conc. Blauſäure mit liquidem Ammoniak, oder durch Zerſetzung des blauſauren Kalks mit kohlenſaurem Ammoniak, kryſtalliſirt in Würfeln oder in rechtwinklich vierſeitigen Prismen; iſt ſehr flüchtig, ſiedet ſchon bei 36° C., hat einen ſehr widerlichen Geruch und Geſchmack nach Ammoniak und Blauſäure zugleich; iſt in Waſſer und Weingeiſt ſehr leicht auflöslich, und zerſetzt und verkohlt ſich bei erhöhter Temperatur ſehr leicht.

Unter den Sauerſtoffſalzen des Ammoniaks ſind am wichtigſten:

1. Das einfache kohlenſaure Ammoniak (baſiſche kohlenſaure Ammoniak); es wird durch Fäulniß des Harns und anderer thieriſchen Flüſſigkeiten oder durch zerſtörende Deſtillation ſtickſtoffreicher thieriſcher Körper im unreinen Zuſtande erzeugt (sal cornu cervi, Spiritus cornu cervi). Im reinen Zuſtande erhält man es durch Sublimation eines Gemenges von 1 Theil Salmiak und 2 Theilen Kreide in einer weithalſigen kurzabgeſprengten Retorte. Dieſes Salz durch Sublimation dargeſtellt, erſcheint in trocknen weißen Maſſen; aus einer geſättigten Auflöſung aber durch Abkühlung kryſtalliſirt, erhält man es in rhombiſchen Pyramyden mit abgeſtumpften Endſpitzen. Es riecht, ſchmeckt und reagirt ſtark alkaliſch, iſt in 2 bis 3 Theilen kalten Waſſers auflöslich, im Alkohol unauflöslich, verdampft in gelinder Wärme ſehr leicht; und beſteht aus

		nach Ure.
1 Äq.	Amm.	30,5
1 „	Kohlenſäure . . .	54,5
1 „	Waſſer	15,0
		100,0

Da dieſes Salz leicht noch mehr Kohlenſäure und Waſſer aufnimmt, ſo erhält man es nicht immer gleich in ſeiner Zuſammenſetzung.

2. Doppelkohlenſaures Ammoniak (neutrales Ammoniak-Carbonat). Wenn man das einfache Carbonat einige Zeit lang der freien Luft ausſetzt, ſo verdampft ein Theil Ammoniak, und der Rückſtand verliert ſeinen Geruch, wird zugleich locker und undurchſcheinend, und verwandelt ſich ſo in ein Bicarbonat. Daſſelbe Salz erhält man auch, wenn man das gewöhnliche einfache Carbonat als geſättigte Auflöſung mit kohlenſaurem Gas im Überſchuß behandelt. Es kryſtalliſirt in kleinen ſechsſeitigen Prismen, ſchmeckt und reagirt nicht mehr alkaliſch, iſt neutral, und ſchwieriger im Waſſer auflöslich, als das einfache Carbonat, es fordert nämlich bei mittlerer Temperatur ungefähr 8 Theile Waſſer; vom ſiedenden Waſſer wird es zerſetzt, indem es einen Theil Kohlenſäure verliert.

Es beſteht aus

		nach Bertholet	Philips.
1 Äq.	Ammon.	20	21,16
2 „	Kohlenſ.	55	55,50
2 „	Waſſer	25	23,34
		100	100,00.

3. Schwefelſaures Ammoniak. Es wird in Salmiak-Fabriken aus dem rohen und unreinen kohlenſauren Ammoniak mittelſt Schwefelſäure, oder nach den Geſetzen der doppelten Wahlverwandtſchaft mittelſt eines (wohlfeilen) ſchwefelſauren Salzes z. B. mittelſt Eiſenvitriol, Alaun, oder Gyps erzeugt, und durch Kryſtalliſation gereiniget. Es kryſtalliſirt in kleinen ſechsſeitigen Prismen, die einen bitterlich ſcharfen Geſchmack beſitzen, in feuchter Luft zerfließen, von kaltem Waſſer 2 Theile und vom kochenden nur einen Theil zu Auflöſung gebrauchen, beim Erhitzen für ſich ſchmelzen, dann Ammoniak verlieren, und ſo ein ſaures ſchwefelſaures Ammoniak zurück laſſen. Das neutrale ſchwefelſaure Ammoniak beſteht aus

		Nach Berzelius.
1 Äq.	Ammon.	22,6
1 =	Schwefelſ.	53,1
1 =	Waſſer.	24,3
		100,0.

4. Schwefelichtſaures Ammoniak wird erhalten, wenn man in liquides ätzendes Ammoniak ſchwefelicht ſaures Gas bis zur Sättigung leitet. Dieſes Salz kryſtalliſirt in ſechsſeitigen Prismen mit 6 Pyramidenflächen zugeſpitzt, hat einen friſchen ſtechenden etwas ſchwefelichten Geſchmack, iſt in ſeinem gleichen Gewichte Waſſer leicht auflöslich, und verwandelt ſich an der Luft nach und nach in ſchwefelſaures Ammoniak. Nach Fourcroy und Vauquelin beſteht es aus 29,07 Amm., 60,06 ſchwefelichter S. und 10,87 Waſſer. Es wird als Desoxidationsmittel z. B. zur Reduction des Selens aus ſelenichter Säure gebraucht.

5. Phosphorſaures Ammoniak findet ſich im Harne fleiſchfreſſender Thiere; kryſtalliſirt, beſonders bei ſchwach überſchüſſigem Ammoniak in anſehnlichen 4 ſeitigen Pyramiden mit quadratiſcher Baſis, hat einen kühlend ſtechenden Geſchmack, verwittert oberflächlich in trockner Luft und verliert leicht einen Theil ſeines Ammoniaks. Iſt in 4 Theilen kalten und in einer noch geringern Menge kochenden Waſſers auflöslich. Beim Erhitzen ſchmilzt dieſes Salz, wird dann trocken und läßt das Ammoniak verdampfen, ſo daß die Phosphorſäure im Rückſtande bleibt. Es beſteht aus

1 Äq.	Amm.	25,57
1 =	Phosphorſ. . . .	54,13
$1\frac{1}{2}$ =	Waſſer	20,30
		100,00.

Es wird als ſaures Flußmittel, oder als Mittel um die Feuerfänglichkeit brennbarer Körper zu verhindern gebraucht.

Es giebt übrigens auch ein ſaures Phosphat, welches auf 1 Äq. Ammon., 2 Äq. Phosphorſäure und 3 Äq. Waſſer enthält.

6. Salpeterſaures Ammoniak (flammender Salpeter). Kryſtalliſirt in ſechsſeitigen Prismen mit 6 Pyramidenflächen zugeſpitzt, oder in feinen Nadeln, hat einen ſcharfen bitterlichen Geſchmack, iſt in 2 Theilen kalten und 1 Theil heißen Waſſers leicht auflöslich. An der Luft zieht dieſes Salz gerne Feuchtigkeit an. Wenn man es für ſich erhitzt, ſo ſchmilzt es, endlich wird es, nachdem das Waſſer verdampft iſt, mit Aufbrauſen in oxydirtes Stickſtoffgas und Waſſerdampf zerſetzt, daher gebraucht man es zur Darſtellung des reinen Stickſtoffoxydulgaſes. Auch in der Medicin iſt es empfohlen worden. Auf glühende Kohlen geworfen verpufft es. Es beſteht aus

	Nach Berzelius.
1 Äq. Ammon. . . .	21,143
1 = Salpeterſ.	67,625
1 = Waſſer	11,232
. . . . .	100,000.

7. Chlorſaures Ammoniak. Man erhält es durch Neutraliſation des Ammoniaks mit wäſſeriger Chlorſäure, oder auch durch Zerſetzung des chlorſauren Baryts mit kohlenſaurem Ammoniak. Es kryſtalliſirt in feinen Nadeln, ſchmeckt ſehr ſtechend, iſt in Waſſer und Weingeiſt leicht auflöslich, und verpufft mit glühenden brennbaren Körpern ſehr lebhaft.

8. Boraxſaures Ammoniak. Es giebt drei bis vier verſchiedene Verbindungsſtufen zwiſchen Ammoniak und Boraxſäure; nämlich a) ein einfaches Borat aus

1 Äq. Amm. 1 Äq. Boraxſäure u. 5 Äq. Waſſer; es kryſtalliſirt in rhomboidaliſchen Pyramiden; b) Ein ſaures Borat aus 1 Äq. Amm. 2 Äq. Säure und 7 Äq. Waſſer; es kryſtalliſirt in unregelmäßigen ſechsſeitigen Prismen, hat einen erwärmend bitterlichen Geſchmack, und iſt in ungefähr 8 Theilen Waſſer auflöslich; endlich c) ein oder zwei baſiſche Borate entweder aus 3 Äq. Amm. auf 1 Äq. Säure und 3 Äq. Waſſer, oder 3 Äq. Amm. auf 2 Äq. Säure und 6 Äq. Waſſer.

9. Oxalſaures Ammoniak. Wir kennen ein einfaches und ein ſaures Oxalat. Das einfache kryſtalliſirt in vierſeitigen Prismen mit 2 Zuſchürfungsflächen, es hat einen ſcharfen Geſchmack, verwittert in der Wärme etwas und fordert ungefähr 28 Theile kaltes Waſſer zur Auflöſung; im Alkohol iſt es unauflöslich. In der Hitze wird dieſes Salz zerſetzt, und es ſublimirt ſich daraus kohlenſaures Ammoniak, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Dieſes neutrale oxalſaure Ammoniak beſteht aus

	nach Berzelius	Berard
1 Äq. Ammon.	26,88	27,66
1 „ Oxalſ.	59,37	72,34
1 „ Waſſer	13,75	100,00
	100,00	

Das ſaure oxalſaure Ammoniak entſteht aus dem einfachen durch Zumiſchung einer Säure, welche die Hälfte Ammoniak an ſich reißt. Es iſt ebenfalls kryſtalliſirbar und in Waſſer ſchwer auflöslich; es beſteht aus

	nach F. C. Vogel	Berard
1 Äq. Ammon.	18,1	16,05
2 „ Oxalſäure	81,9	83,95
	100,0	200,00

10. Eſſigſaures Ammoniak. Dieſes Salz iſt wichtig, weil es in der Medicin gebraucht wird. Gewöhnlich ſtellt man es tropfbarflüſſig dar, indem man concentrirte Eſſigſäure mit liquidem Ammoniak oder mit kohlenſaurem Ammoniak ſättiget. Es läßt ſich aber auch trocken und kryſtalliniſch darſtellen, wenn man das liquide eſſigſaure Ammoniak unter dem Recipienten einer Luftpumpe entwäſſert; man erhält dann in der Kälte nadelförmige Kryſtalle, welche an der Luft und in der Wärme leicht wieder zerfließen.

Dieſes Salz iſt neutral, völlig ungefärbt, von einem etwas eſſigartigen Geruch und erwärmend ſtechend ſalzigem Geſchmacke; läßt ſich mit Waſſer und Alkohol in allen Verhältniſſen miſchen, verdampft beim Erwärmen ſehr leicht und vollſtändig, jedoch nicht ganz unzerſetzt, denn es verflüchtiget ſich zuerſt Ammoniak oder vielmehr ein baſiſches Acetat, und im Rückſtande bleibt dann ein ſaures eſſigſaures Ammoniak, welches bei gehöriger Concentration in der Kälte ſtrahlig kryſtalliſirt.

Das neutrale eſſigſaure Ammoniak beſteht aus

	nach Richter	Berzelius.
Ammon.	31,23	23,36
Eſſigſ.	68,77	67,04
Waſſer	— —	11,60
	100,00	100,00

11. Bernſteinſaures Ammoniak. Wird ebenfalls in der Medicin, auch als chemiſches Reagens um bernſteinſaures Eiſenoxyd zu fällen, g braucht. Es kryſtalliſirt in weißen Nadeln, iſt luftbeſtändig, von einem bitterlich ſtechenden Geſchmack, in Waſſer und Weingeiſt auflöslich, und beim Erhitzen ſublimirbar (Wenzel). Nach Richter fodern 100 Theile kryſt. Bernſteinſäure 40,48 nach Wenzel aber 60 Theile Ammoniak zur Sättigung.

12. Benzoeſaures Ammoniak. Wird gleichfalls zur Fällung des Eiſenoxyds aus ſeinen Auflöſungen gebraucht. Die Benzoeſäure hat eine ſehr geringe Sättigungs-Capacität für Salzbaſen, daher gebraucht man davon eine verhältnißmäßig große Quantität, um eine geringe Menge Ammoniak zu ſättigen. Das benzoeſaure Ammoniak kryſtalliſirt ſchwierig; ſtellt gewöhnlich dünne glimmerähnliche rhomboidaliſche Tafeln dar und löst ſich im Waſſer und Alkohol ſehr leicht auf. Beim Erhitzen ſublimirt ſich dieſes Salz vollſtändig, jedoch nicht neutral, denn zuerſt verflüchtiget ſich ein baſiſches Salz, und dann erſt folgt ein ſaures Benzoat.

13. Öl- und Talgſaures Ammoniak, (Ammoniakſeife). Wenn man ätzend. Ammoniak mit einem fetten Pflanzenöle, oder mit einem erwärmten thieriſchen Fette zuſammenſchüttelt, ſo erhält man eine weiße dickliche ſalbenähnliche Flüſſigkeit, welche eine baſiſche ſeifenartige Verbindung der Fettſäuren mit Ammoniak darſtellt, und unter dem Namen Linimentum volatile als äuſſerliches zertheilendes Mittel in der Medicin ſehr geſchätzt iſt.

§. 186.

Ammonium- Schwefel-, Selen- und Phosphor-Verbindungen.

1. Unter den Schwefelverbindungen iſt wichtig

das einfache Schwefelammonium (Ammoniumthionid, Ammoniumſulfurid, Hydrothionſaures Ammoniak). Man erhält es, wenn man Ammonikgas mit Schwefelwaſſerſtoffgas in einem erkälteten Gefäße zuſammentreten läßt. Es kryſtalliſirt in farbloſen Nadeln und Blättchen, hat einen ſehr durchdringenden widerlichen Geruch nach Ammoniak und Schwefelwaſſerſtoff, und löst ſich in

reinem Waſſer leicht und vollkommen auf. Als wäſſerige Solution erhält man dieſes Schwefelammonium ſehr leicht, wenn man in concentr. liq. Ammoniak Schwefelwaſſerſtoffgas bis zur Sättigung ſtrömen läßt. Anfangs iſt die Flüſſigkeit ungefärbt, wird aber beſonders durch Einfluß der Luft bald gelb, indem ſich Schwefelammonium mit Überſchuß an Schwefel erzeugt, weil ein Antheil des Ammoniums ſehr leicht 1 Äq. Waſſerſtoff an Sauerſtoff abtritt, und dadurch ſelbſt zu Ammoniak wird. Das Schwefelammonium iſt ſehr flüchtig, und läßt ſich im trocknen Zuſtande leicht ſublimiren und im liquiden Zuſtande deſtilliren. Es beſteht wahrſcheinlich aus

2 Äq. Ammonium ($2H^4N$) und
1 „ Schwefel, oder aus
8 Äq. H. 2 Äq. N. 1 Äq. S.

Man kann es auch für ein Hydrothionſaures Ammoniak halten; es läßt ſich aber nicht überzeugend beweiſen, welches die richtige Anſicht ſey; wir können in ſolchen Fällen nur der Analogie und der größern Wahrſcheinlichkeit folgen.

Das Schwefelammonium wird ſehr ſchnell zerſetzt a) durch Sauerſtoff und alle Körper, welche leicht Sauerſtoff abgeben, indem ſich dieſer zuerſt mit einem Antheile Waſſerſtoff und dann auch mit Schwefel verbindet; b) durch alle Säuren, welche daraus Schwefelwaſſerſtoffgas entwickeln, indem ſie ſich mit Ammoniak verbinden; endlich c) durch Metallſalze, indem ſich die Säuren mit dem Ammoniak, der Sauerſtoff der Baſis mit dem Waſſerſtoffe, und die Metalle mit dem Schwefel verbinden und als Schwefelmetalle niederfallen.

Das einfache Schwefelammonium iſt im Stande noch einen Antheil Schwefel aufzunehmen, und ſo ein doppeltgeſchwefeltes Ammonium zu erzeugen, welches ſonſt auch

Beguins flüchtige Schwefelleber, oder flüchtiger Schwefelgeiſt (Spiritus Beguini) genannt wurde. Man kann dieſe Verbindung auch durch Deſtillation eines Gemenges von 1 Theil Schwefel, 2 Theilen Salmiak und 3 Theilen gebrannten Kalk erhalten; auch ohne Waſſerzuſatz erhält man daraus ein tropfbar flüſſiges, dunkelgoldgelbes Deſtillat von öliger Conſiſtenz, welches an der Luft ſtark raucht, einen ſehr durchdringenden widerlichen Geruch und Geſchmack beſitzt, und durch Säuren und ſaure Salze in Schwefelniederſchlag und Schwefelwaſſerſtoff, durch Metallſalze aber in Schwefelmetalle mit überflüſſigem Schwefel zerlegt wird.

Übrigens verbindet ſich das Schwefelammonium auch ſehr gerne mit electronegativen Schwefelmetallen, z. B. mit Schwefelarſenik, Schwefelantimon, Schwefelmolybdän u. ſ. w. und bildet damit Verbindungen, welche nach der Analogie der Sauerſtoffſalze gebildet zu ſeyn ſcheinen.

2. Selen-Ammonium. Ammoniak- und hydroſelenſaures Gas verdichten ſich zu einem weißen Nebel, welcher ſich zu einer blaßrothen nicht kryſtalliniſchen Maſſe condenſirt, die ſich in Waſſer mit rother Farbe auflöſt (Berzelius); dieſe Verbindung iſt ganz analog dem Schwefelammonium; ſie wirkt auch auf Metallſalze auf ähnliche Weiſe.

3. Phosphor-Ammonium. Daß der Phosphor die Eigenſchaft beſitzt, Ammoniakgas in bedeutender Menge zu abſorbiren, und ſich damit zu einem bräunlich ſchwarzen Pulver zu condenſiren, iſt bekannt. (B. I. S. 337.)

§. 187.

Kalium, Potaſſium, Kalimetall,

(Kl = 489, 91.)

Geſchichte und Vorkommen. Das Kalium iſt unter den Metalloiden der Alkalien unſtreitig das elektropoſitivſte und

wichtigſte. Es kömmt in der Natur ſtets mit elektronegativen Elementen, nämlich mit Sauerſtoff, Chlor, Jod u. ſ. w. verbunden, als Kaliſalze vor. Im Mineralreiche größtentheils als Kaliumoxyd an Kieſelerde gebunden im Feldſpath, Glimmer, Domit, Talk, Leucit, Apophillit, Chabaſit, Perlſtein, Bimſtein, Alaunſtein, Obſidian, Schörl, Hauyn, Pinit, Latrobit, Nephelin ꝛc. In Thierreiche machen Kaliſalze nur einen geringen Antheil der Säfte aus. Im Pflanzenreiche hingegen findet ſich das Kalium faſt überall, und mitunter in beträchtlicher Menge als Kaliſalze. Beim Verbrennen der Vegetabilien werden die Pflanzenſäuren der Kaliſalze zerſtört, und in Kohlenſäure verwandelt, daher findet ſich das Kalium in der Pflanzenaſche größtentheils als kohlenſaures Kaliumoxyd; jedoch auch als ſchwefelſaures Kaliumoxyd, als Kaliumflorid u. ſ. w. Wenn man die Pflanzenaſche mit Waſſer auslaugt, ſo erhält man eine Auflöſung von unreinem kohlenſauren Kaliumoxyd, und wenn man dieſe Lauge mit gebranntem Kalke behandelt, ſo ſchlägt ſich kohlenſaurer Kalk nieder und das Kaliumoxyd bleibt ſäurefrei in der Auflöſung. Gewöhnlich bezeichnet man es mit dem arabiſchen Namen Kali. Weil dieſes unter den in Waſſer auflöslichen Salzbaſen am bekannteſten und wichtigſten iſt, ſo gebraucht man denſelben Namen mit dem arabiſchen Artikel „Al“ verbunden, nämlich „Alkali“ als Gattungsname für alle in Waſſer auflösliche Salzbaſen. — Die Franzoſen nennen das Kali nach dem teutſchen Worte Pottaſche „Potasse“ welches man auch im Lateiniſchen als „Potassa“ gebraucht. Dieſes Wort iſt zuſammengeſetzt aus dem plattteutſchen „Pott“ (Topf) und „Aſche“ weil man ſonſt die Aſchenlauge in einem Topfe (Pott) eingekocht und calcinirt hat. Das Wort Pottaſche bedeutet alſo die durch Auflöſung und Calcination gereinigte Holzaſche, oder das im Handel vorkommende kohlenſaure Kali und wird in dieſer Bedeutung all-

gemein gebraucht; daher iſt es fehlerhaft und veranlaßt Verwechſelungen, wenn man daſſelbe Wort auch gebraucht um das reine oder ätzende Kali damit zu bezeichnen. — Da das Kali gewöhnlich nur aus Pflanzenaſche durchs Auslaugen gewonnen wird, ſo hat man es ehedem auch Pflanzenlaugenſalz oder vegetabiliſches Alkali genannt.

Die Kenntniß einer auflöslichen Salzbaſis in der Pflanzenaſche, und die Kunſt, dieſelbe mittelſt Kalk ätzend zu machen, verliert ſich in das früheſte Alterthum; nur hat man das Natron, welches aus der Aſche der Strandpflanzen gewonnen wird, mit unſerm Kali lange Zeit verwechſelt, und beide Alkali oder fixes Laugenſalz genannt, bis endlich im achtzehnten Jahrhunderte Duhamel und Marggraf den Unterſchied gezeigt haben.

Übrigens hat man die fixen Alkalien früher für unzerlegbare Stoffe gehalten, bis endlich im Jahre 1807 Humphry Davy zeigte, daß ſie Oxyde metallähnlicher brennbarer Grundlagen ſind, und daß mit Hülfe einer kräftigen Voltaiſchen Säule am negativen Pole die metallähnliche Grundlage (das Metalloid) und am poſitiven Pole der Sauerſtoff daraus abgeſchieden werden kann. Bald darauf fand man, daß ſich das Kali auch auf pyrochemiſchem Wege durch Kohle und Eiſen zerlegen laſſe.

Die Meinungen der Chemiker über die Natur des Kaliums und der übrigen Metalloide war indeſſen lange Zeit getheilt; ſo z. B. glaubte Ritter, daß es ein Hydroid, d. h. eine Verbindung des Kali mit Waſſerſtoff ſey; Murray hält es noch gegenwärtig für wahrſcheinlich, daß es nach der Analogie des Ammoniums aus einem eigenthümlichen Elemente und Waſſerſtoffe zuſammengeſetzt ſey. Allein die meiſten übrigen Chemiker halten mit größerer Wahrſcheinlichkeit das Kalium nach der Analogie der Me-

talle für einen einfachen Stoff; und dieſer Anſicht wollen auch wir folgen.

Darſtellung. 1) nach der Davyſchen Methode erhält man Kalium, wenn man trocknes ätzendes Kali (§. 188.) in ein kleines Löffelchen von dünnem Platinblech legt, welches mit dem poſitiven Pole einer ſehr kräftigen voltaiſchen Säure in Verbindung ſteht, und hierauf die Oberfläche des Kali mit einem Streifen Platinblech berührt, welcher mit dem negativen Pohldrahte verbunden iſt, ſo daß die Entladung der elektriſchen Batterie durch das Kali geſchieht; am poſitiven Pole wird Sauerſtoff frei und am negativen erhält man das Kalium als kleine weiße metalliſch glänzende Kügelchen, welche man ſogleich entfernen und in Petroleum werfen muß, um die Luft davon abzuhalten; denn läßt man das Kalium nur wenige Augenblicke auf dem rückſtändigen Kali liegen, ſo verbrennt es ſogleich wieder mit röthlichbläulicher Flamme, weil das Kali ſehr ſchnell Waſſer aus der Luft anzieht und das Kalium durch Waſſerzerlegung augenblicklich verbrennt, ſobald es mit einem feuchten Körper in Berührung kömmt. Man kann daher auf dieſem Wege immer nur wenig Kalium als kleine Kügelchen erhalten. Etwas leichter geſchieht die Reduction, und größer wird die Ausbeute, wenn man ſtatt des Platin-Löffelchens ein eiſernes Löffelchen nimmt, es mit dem negativen Pole der Säule verbindet, ein Queckſilberküchelchen hineinbringt, dann das Kali auf daſſelbe legt, und letzteres mit einem Platinſtreifen berührt, womit der poſitive Pol armirt iſt. In dieſem Falle verbindet ſich das reducirte Kalium mit dem Queckſilber, ſo daß man es im Zuſtande eines Amalgams erhält.

2) Der pyrochemiſche Weg zur Darſtellung des Kaliums iſt weit vortheilhafter. Man kann dabei folgendes von Gay-Luſſac und Thenard empfohlene Verfahren wählen: Ein inwendig wohlgereinigter Flintenlauf wird

am dickern Ende (Tab. II. Fig. 18. a.) in einem ſtumpfen Winkel nach aufwärts, und am dünnern Ende, ungefähr 4 Zoll von der Mündung entfernt (b) abwärts gebogen. Der mittlere horizontale Theil des Flintenlaufes (c) wird gut mit Lehm beſchlagen, und nach dem Trocknen mit ungefähr 400 Gramm reinen Eiſen- Dreh- und Feilſpänen gefüllt (Feilſpäne allein verſtopfen zu ſehr). So vorgerichtet wird der Flintenlauf (in der Fig. 18. bezeichneten Stellung) in einem gutziehenden Windofen oder in einem Gebläſeofen ſo befeſtiget, daß ſein horizontaler Theil (c) der Weißglühhitze ausgeſetzt werden kann. In den aufwärts ſtehenden Theil des Flintenlaufes bringt man Stücke von reinem ätzenden Kali, welches durch Schmelzen möglichſt entwäſſert worden iſt (ungefähr 120 bis 150 Gramm), und verſchließt die Öffnung ſogleich mit einem Stöpfel, wodurch eine abwärts gebogene und unten in Petroleum oder Queckſilber tauchende Röhre (d) geht, damit der Einfluß der atmoſphäriſchen Luft auf das Kali abgehalten wird. An das untere Ende des Flintenlaufes (b) ſteckt man einen kupfernen Vorſtoß, (e) welcher mit einer ſchwach gekrümmten kupfernen Röhre (f), welche als Vorlage dient in Verbindung ſteht. Dieſe Vorlage iſt am äußeren Ende mit einem Korke verſchloſſen, wodurch eine abwärts gehende Glasröhre (g) geht, welche in Petroleum taucht, und ſo auch von dieſer Seite die atmoſphäriſche Luft abhält. Nachdem ſo alles vorgerichtet iſt, erhitzt man den horizontalen gut mit Lehm beſchlagenen Theil des Flintenlaufes (c) nach und nach bis zum Weißglühen, und dann erſt erhitzt man auch den aufwärts ſtehenden Theil des Flintenlaufes (a), worin ſich das Kali befindet, mittelſt einer untergeſetzten Kohlenpfanne, um das Kali nach und nach zum Schmelzen zu bringen, ſo daß es in das weißglühende Eiſen herabfließt, welches ihm den Sauerſtoff entzieht und ſo das Kalium reducirt. Auch der Waſſergehalt

des ätzenden Kali wird durch das glühende Eiſen zerſetzt, ſo daß nicht nur Kalium dampfförmig in die Vorlage (f) geht und ſich dort condenſirt, ſondern auch Waſſerſtoffgas durch die Röhre (g) in reichlicher Menge entweicht. Damit das Kalium möglichſt gut condenſirt werde, iſt es nothwendig, daß man die Vorlage (f) ſtets abzukühlen ſuche. Der Gang der Operation läßt ſich an der Gasentwicklung bei (g) beobachten; dieſe muß nämlich raſch und gleichförmig vor ſich gehen; geht ſie gar zu ſtürmiſch, ſo iſt die Weißglühhitze zu ſtark, es kann ſich nicht mehr alles Kalium condenſiren, und es iſt Gefahr, daß ſich das Petroleum entzünde; läßt hingegen die Gasentwicklung nach, oder erfolgt ſie langſam, ſo iſt das Feuer zu ſchwach; hört ſie endlich ganz auf, ſo iſt entweder die Zerſetzung des Kali wirklich beendiget, oder es hat ſich die Röhre bei (b) verſtopft, wodurch man ebenfalls gezwungen iſt die Operation zu beendigen. Sobald dieß geſchehen, verſchließt man die Mündungen der Röhren d und g mit fettem-Kitt (wäßerige Feuchtigkeit muß durchaus abgehalten werden) und läßt das Ganze erkalten; hierauf nimmt man den Apparat aus einander und zieht das Kalium mit einem eiſernen Hacken aus dem Vorſtoße (e) und der Vorlage (f). Man muß es ſogleich in ein mit Petroleum gefülltes Fläſchgen bringen, dieſes hierauf luftdicht verſchließen, und der größern Vorſicht wegen in eine größere weithalſige Flaſche ſtellen, welche gleichfalls mit Bergnaphtha gefüllt iſt und gut verſchloſſen werden kann. Wenn die Operation gut von Statten geht, ſo kann man aus 100 Gramm ätzenden Kali 25 Gramm Kalium erhalten. Im Flintenlaufe findet man nebſt Eiſenoxyd gewöhnlich noch einen beträchtlichen Theil unzerſetztes Kali; auch eine Legierung von Kalium und Eiſen kann zurückbleiben, beſonders, wenn ſich der untere Theil des Flintenlaufes ver-

ſtopft hat. Das Ganze bildet eine feſt zuſammenhängende Maſſe, welche ſchwer aus dem Flintenlaufe zu bringen iſt.

Am vortheilhafteſten iſt folgendes von Brunner empfohlene und von Wöhler verbeſſerte Verfahren, weil man dabei das Kalium in größerer Menge erhalten kann. Statt reinem Kali und Eiſen nimmt man nämlich bloß rohen Weinſtein, welchen man in einem bedeckten Tiegel verkohlen, und mit etwas Kohlenpulver mengen, oder auch ohne weiteres in den Apparat bringen kann, ohne Eiſen beizumengen, weil der Kohlenſtoff und Waſſerſtoff der verkohlten Weinſteinſäure in der Weißglühhitze gleichfalls im Stande iſt, das Kali des Weinſteins zu zerſetzen. Statt des Flintenlaufes nimmt man einen weitern Cylinder von ſtarkem Schmiedeeiſen, welcher an der hintern Seite verſchloſſen, und an der vordern mit einer runden Öffnung verſehen iſt, um eine eiſerne Röhre (einen abgeſchnittenen Flintenlauf) darin befeſtigen zu können. Mein Cylinder (Fig. 20. a) hat 10 Zoll Länge und 4 Zoll im Durchmeſſer; die Dicke des Eiſens beträgt 2 Linien. Die damit luftdicht zuſammengeſchraubte Röhre b iſt 9 Zoll lang und 1 Zoll weit. Dieſer Cylinder muß vor dem Gebrauche gut mit Lehm beſchlagen werden, damit das Eiſen in der Weißglühhitze nicht verbrennen kann; dann füllt man ihn zu zwei Drittel mit verkohltem Weinſtein, oder mit gepulvertem rohen Weinſtein, legt ihn horizontal in einen Windofen, welcher mit einer Kuppel und einer langen Zugröhre verſehen iſt, damit Weißglühhitze hervorgebracht werden kann, und macht unter dem Cylinder zuerſt mäßiges Feuer, welches nach und nach bis zum Rothglühen vermehrt wird, um alle wäſſerige Feuchtigkeit auszutreiben, oder wenn man rohen Weinſtein genommen hat, um die Verkohlung deſſelben zu bewirken. Sobald keine wäſſerigen Dämpfe mehr entweichen, verſtärkt man das Feuer und zündet an der Röhre b

das entweichende Kohlenwaſſerſtoffgas an. Sobald es mit röthlichweißer Flamme brennt, und ein vorgehaltenes kaltes Eiſenblech ſich mit Kali beſchlägt, ſo iſt dieß ein Zeichen, daß die Entwicklung des Kaliums beginnt, und es iſt nun Zeit ſogleich eine ſchickliche mit Petroleum geſperrte Vorlage anzulegen, und das Feuer bis zum Weißglühen des Cylinders a zu verſtärken, und gehörig zu unterhalten. Die von Berzelius zu dieſer Operation erfundene Vorlage (Fig. 19 u. 20 c, d) iſt ſehr zweckmäßig; ſie iſt nämlich aus Kupfer- oder Eiſenblech, und beſteht aus 2 Theilen (c u. d), nämlich aus einem äuſſern unten verſchloſſenen und oben offenen Gefäße (c), in welches man etwas Steinöl gießt, und aus einem unten offenen und oben verſchloſſenen Theile (d), welcher höher iſt und in das Gefäß c paßt, ſo daß, wenn derſelbe hinein geſchoben wird, der innere Raum von d durch das Steinöl, welches ſich in c befindet, verſchloſſen iſt *). Dieſer innere und obere Theil der Vorlage (d) hat folgende Einrichtung: durch einen kurzen Hals (e) wird derſelbe mit der eiſernen Röhre (b) luftdicht zuſammengeſteckt. Auf der entgegengeſetzten Seite iſt ebenfalls eine kurze Röhre (f) angenietet, welche dazu dient, um durch dieſelbe einen Eiſenſtab (g), welcher an der vordern Seite geſtählt und mit einer Schneide verſehen iſt, bis in den Cylinder (a) ſchieben zu können, und in der Röhre (b), welche ſich bei dieſer Operation gerne mit einer kohligen Maſſe verſtopft, Luft zu machen. Dieſer Theil (d) der Vorlage iſt durch eine Scheidewand (Fig. 19. h h) in zwei ungleiche Hälften getheilt, damit ſich der Kaliumdampf an derſelben abſtoße und leichter conden-

*) Der größern Deutlichkeit wegen iſt dieſe Vorlage Fig. 19. etwas vergrößert abgebildet, der äußere Theil c iſt bei mir 10 Zoll hoch, auf der breitern Seite 5 ein halb Zoll, und auf der ſchmälern 2 ein halb Zoll breit; der innere Theil d iſt ein Fuß hoch.

ſire. Bei i hat dieſe Scheidewand ein rundes Loch, um mit dem Stabe g bis in die Röhre b kommen zu können. Auf einer der breitern Seitenwände dieſer Vorlage befindet ſich noch ein kleines Röhrchen k, um an demſelben eine abwärts gebogene Glasröhre m befeſtigen zu können, welche in Steinöl taucht, um hier an der Gasentwickelung den Gang der Operation beobachten zu können. Dieſe Vorlage muß man in kaltes Waſſer ſtellen und möglichſt kalt halten, um den Kaliumdampf zu condenſiren; dabei iſt aber in Acht zu nehmen, daß kein Waſſertropfe in das Innere des Apparats komme, weil dadurch eine augenblickliche Waſſerzerſetzung und Verbrennung des Kaliums erfolgen würde. Sobald die Gasentwicklung, welche bei m beobachtet werden kann, nachläßt oder gänzlich aufhört, ſchiebt man den Eiſenſtab g in die Röhre b um zu ſehen, ob die Unterbrechung nicht von Anhäufung einer kohligen Maſſe, welche die Röhre zu verſtopfen pflegt, herrührt und die man zu durchbohren oder herauszumeißeln ſuchen muß. Die Vorſicht gebietet dabei, daß ſich der Arbeiter ſeitwärts ſtelle, um nicht Schaden zu leiden, wenn durch das etwa plötzlich ſich entwickelnde Gas der Eiſenſtab mit Gewalt herausgeſchleudert werden ſollte. Läßt ſich aber wegen der Menge und Feſtigkeit der kohlichen Maſſe durchaus nicht mehr Luft machen, ſo iſt es rathſam, das Feuer aus dem Ofen zu nehmen und die Operation zu beendigen.

Von 100 Theilen rohen Weinſtein erhält man, wenn die Arbeit gut gelingt, 3 bis 4 Theile Kalium. Die kohlige Maſſe, welche ſich in der Röhre und zum Theil in der Vorlage anſammelt, ſcheint eine eigene Verbindung des Kohlenſtoffs mit Kalium zu ſeyn, denn ſie giebt, wenn man ſie der Deſtillation unterwirft, noch eine beträchtliche Menge Kalium von ſich, daher muß man ſie bis zu dieſer Deſtillation ebenfalls unter Petroleum aufbewahren. Die in dem eiſernen Cylinder rückſtändige Maſſe enthält gewöhn=

lich noch einen beträchtlichen Theil unzerſetztes Kali, welches durchs Auslaugen mit Waſſer gewonnen werden kann.

Eigenſchaften. Das **Kalium** iſt zinnweiß, metalliſch glänzend, in der Kälte feſt und dehnbar, dabei aber auſſerordentlich weich, ſo daß es leicht Eindrücke annimmt und mit der Scheere zerſchnitten werden kann. Es iſt ſo auſſerordentlich leicht ſchmelzbar, daß es ſich ſchon bei 25° erweicht, und bei + 58° vollkommen ſchmilzt. In der Rothglühhitze erhebt es ſich als grüner Dampf, der mit Sauerſtoff ſehr raſch verbrennt. Das ſpecifiſche Gewicht des Kaliums iſt nur 0,865 (Gay-Lussac und Thenard). Die Leitungskraft für Wärme und Electricität iſt wie bei den Metallen ſehr beträchtlich. Die Affinität zu den elektronegativen Elementen iſt bei dem Kalium ſo außerordentlich groß, daß es nicht nur in Sauerſtoffgas und in allen Gasgemiſchen, welche dasſelbe enthalten, ferner in Chlor-, Brom- und Joddampf u. ſ. w., ſondern auch mit andern Flüſſigkeiten, welche Sauerſtoff, Chlor ꝛc. enthalten, z. B. mit Waſſer, lebhaft verbrennt. Daher kann es nur im luftleeren Raume oder unter Flüſſigkeiten, welche keinen Sauerſtoff, kein Chlor u. ſ. w. enthalten, aufbewahrt werden. Selbſt die Bergnaphtha, welche blos aus C und H beſteht, wird davon langſam zerſetzt. Daher bietet das Kalium ein höchſt ſchätzbares analytiſches Mittel dar zur Desoxydation ſolcher brennbaren Körper, welche eine ſtarke Verwandtſchaft zum Sauerſtoffe beſitzen.

§. 188.

Kaliumoxyd, Kali, Lixiva, Potassa, Potasse.

(Kl. = 589,91.)

Darſtellung. Das Kalium kann ſich in drei verſchiedenen Verhältniſſen mit O verbinden, nämlich 1.) 2 Äq. Kl. mit 1 Äq. O zu **Kaliumſuboxyd**, wenn bei Verbrennung des Kaliums der Sauerſtoff nicht weiter zureicht, als

zur Bildung dieſer Oxydationsſtufe, oder wenn man 1 Äq. Kalium mit 1 Äq. Kali mengt und bei abgehaltenem Sauerſtoff erhitzt, oder wenn man Kalium in der Kälte der verdünnten atmoſphäriſchen Luft ausſetzt, wo es den Metallglanz verliert, und ſich mit einem bläulichgrauen Häutchen bedeckt, welches das Suboxyd iſt, und an der Luft oder im Waſſer ſehr begierig noch mehr Sauerſtoff anzieht, und 2.) die zweite Oxydationsſtufe aus 1 Äq. Kl. und 1 Äq. O bildet, welche das Kali iſt. Außerdem haben wir 3.) noch eine dritte Oxydationsſtufe aus 1 Äq. Kl und 3 Äq. O, nämlich das Kaliumhyperoxyd, welches ſich bildet, wenn auf das Kalium ein großes Übermaaß Sauerſtoff einwirkt; oder wenn Kali beim Zutritt von Sauerſtoffgas geſchmolzen wird; dieſes Hyperoxyd beſitzt eine orangegelbe Farbe.

Die wichtigſte Oxydationsſtufe iſt das Kali. Da es ſchon gebildet in der Natur ſehr reichlich vorkömmt, ſo hat man nicht nöthig, es auf ſynthetiſchem Wege darzuſtellen, wenn man es nicht durchaus waſſerfrei haben will; daher wird es gewöhnlich aus kohlenſaurem Kali als Hydrat auf folgende Weiſe dargeſtellt: 1 Theil reines kohlenſaures Kali löſt man (in einem ſilbernen oder eiſernen Keſſel) in 16 bis 20 Theilen kochenden deſt. Waſſers auf, und trägt unter beſtändigem Umrühren nach und nach 1 Theil oder überhaupt ſo viel Kalkhydrat (gelöſchten Kalk) hinein, bis alle Kohlenſäure als Kalkcarbonat ausgeſchieden iſt, was daran erkannt wird, daß man eine abfiltrirte Probe der Lauge mit verdünnter Schwefelſäure vermiſcht, welche kein Aufbrauſen mehr bewirken darf. Die ätzende Lauge wird hierauf ſogleich durch einen Spitzbeutel von reiner gebleichter Leinwand geſeiht, und in einem ſilbernen oder eiſernen Keſſel abgedampft. Weil das ätzende Kali ſehr begierig Kohlenſäure aus der Luft anzieht, ſo muß man dieſe beim Sedimentiren u. ſ. w. abzuhalten ſuchen; und da es

auf organiſche und viele andere Körper ſehr auflöſend wirkt, ſo muß bei der Bereitung des reinen Kali die größte Reinlichkeit und Sorgfalt beobachtet werden; ſo z. B. darf man zum Filtriren keine ungebleichte Leinwand, und noch weniger gewöhnliches Flußpapier anwenden. Da der Kalkrückſtand noch ziemlich viel Kali enthält, ſo kocht man denſelben noch einmal in deſt. Waſſer aus und verfährt mit dieſer zweiten Lauge wie mit der erſten. Wird die Lauge nur zur dicklichen Conſiſtenz abgedampft, ſo daß ſie ein ſpec. Gewicht von 1,333 hat, oder daß ein Gewicht derſelben von 4 Unzen ein Volumen von 3 Unzen Waſſer einnimmt, ſo hat man eine concentrirte ätzende Kalilauge (Lixivium causticum), welche ungefähr 25 Procent trocknes Kali enthält. Dampft man die Lauge noch weiter bis zu einem ſpec. Gewicht von 1,666 ab, ſo wird ſie die Hälfte ihres Gewichts, d. h. 50 Procent, trocknes Kali enthalten. Wird die Lauge bis zur Trockne abgedampft, ſo erhält man das gewöhnliche trockne ätzende Kali (Kali causticum siccum). Wird endlich daſſelbe in einem ſilbernen Tiegel bei dunkler Rothglühhitze geſchmolzen, bis alles überſchüßige Waſſer verdampft iſt und das Kali ruhig fließt, und ſodann entweder in Stangenform oder auf eine kalte Marmorplatte ausgegoſſen, ſo erhält man das geſchmolzene ätzende Kali, oder reine Kalihydrat (Lapis causticus, oder Kali causticum fusum, Hydras potassae). Alle dieſe Präparate muß man in Flaſchen mit Glasſtöpſeln luftdicht verſchloſſen aufbewahren. Da das Kali beim Abdampfen gewöhnlich etwas Kohlenſäure aus der Luft anzieht, ſo ſuchen es Einige auch dadurch zu reinigen, daß ſie die ätzende Kalilauge mit der Hälfte ihres Gewichts Alkohol miſchen, und in einer verſchloſſenen Flaſche einige Zeit ſtehen laſſen, wodurch ſich das kohlenſaure Kali unauflöslich niederſchlägt. Die Lauge wird dann abgegoſſen, bis auf 1/4 ihres Volumens abdeſtillirt, hierauf in einer ſilbernen Schale völlig

eingekocht und endlich geſchmolzen. Allein da ſich der Alkohol durch Einwirkung des Kali zum Theil zerſetzt, ſo erhält man es auch durch dieſes Mittel nicht ganz rein, ſondern immer mit etwas Eſſigſäure und Kohlenſäure verunreiniget.

Eigenſchaften. 1) Das reine, durch Verbrennung in trockenem Sauerſtoffgaſe erzeugte, waſſerfreie Kaliumoxyd iſt grau, ſpröde, glanzlos und geruchlos; in heller Rothglühhitze ſchmelzbar, und bei ſtarker Weißglühhitze flüchtig, wobei es einen ſehr reizenden Geruch verbreitet. Der Flamme des brennenden Kohlenwaſſerſtoffes ertheilt es eine rötlichhbläuliche Farbe. Es hat eine außerordentlich große Affinität zum Waſſer, zieht es aus der Luft an, und verwandelt ſich zuerſt in trocknes Hydrat, und zerfließt endlich zur Kalilauge.

2) Das geſchmolzene Kalihydrat iſt weiß, übrigens ebenfalls ſpröde, ohne bedeutenden Glanz von faſerigem Gefüge und 2, 100 ſpec. Gewichts (Dalton). Der Geſchmack äußerſt ätzend laugenhaft. Als Hydrat iſt das Kali weit leichter ſchmelzbar als im waſſerfreien Zuſtande, denn es kömmt ſchon bei dunklem Rothglühen ſehr leicht ins Schmelzen, und verflüchtiget ſich in der Weißglühhitze als weißer Rauch, ohne ſeinen Waſſergehalt fahren zu laſſen. Es iſt ſehr leicht, ſowohl in Waſſer, als auch in Alkohol auflöslich, letzterer wird aber davon zum Theil zerſetzt und gelb oder rothbraun gefärbt. Mit Säuren darf das Kali nicht brauſen. Auf organiſche Subſtanzen wirkt es ſehr ätzend und auflöſend, daher haben es die Alten „Ätzſtein“ (Lapis causttcus) genannt.

3) Das kryſtalliſirte Kalihydrat kann erhalten werden, wenn man trocknes Kalihydrat in beiläufig 1/3 ihres Gewichts kochendem Waſſer auflöſt, und hierauf einer ſtarken Kälte ausſetzt. Es bilden ſich dann durchſichtige ungefärbte Blättchen oder Octaeder, welche bei gelin-

der Temperaturerhöhung von ſelbſt zerfließen. Übrigens iſt das trockene Kalihydrat in der Hälfte ſeines Gewichts kalten Waſſers auflöslich, und bei dieſem Waſſergehalte kaum mehr kryſtalliſirbar.

4) Die ätzende Kalilauge, welche entweder durch Abdampfung der verdünnten Lauge oder durch Auflöſung des trocknen Kalihydrats in Waſſer erhalten wird, ſtellt eine dickliche ungefärbte, klare Flüſſigkeit dar, welche einen eigenen laugenhaften Geruch und einen äußerſt ätzenden Geſchmack beſitzt. Nach Dalton enthält ſie bei 2,000 ſpec. Gewicht 72, 7. Procent, bei 1,680 ſpec. Gewicht 51,2 Procent, bei 1,330. ſpec. Gewicht 26,3 Procent, bei 1,110 ſpec. Gewicht 9, 5. Procent trocknes ätzendes Kali.

Organiſche Subſtanzen, vorzüglich thieriſche Körper, werden, mit beinahe einziger Ausnahme der vegetabiliſchen Faſer, ſehr leicht in ätzender Kalilauge aufgelöſt. Auch alle elektronegativern Elemente z. B. Cl, Br, J, S, Se, P, und ihre Oxyde ſind darin auflöslich. Die Metalle aber als ſolche können ſich, mit Kali nicht verbinden; allein ſehr viele Metalloxyde, z. B. von As, Ce, Mo, Wo, Sb, Te, Ta, Ti, Au, Pl, Pb, Cu, Zn, Mn, u. ſ. w. gehen mit Kali Verbindungen ein. Auch die Erden, mit Ausnahme der Zirkonerde und Yttererde können mit Kali Verbindungen eingehen. Allein die alkaliſchen Erden ſcheinen keine Verwandtſchaft dazu zu beſitzen.

Conſtitution. Das Kaliumoxyd beſteht nach Berzelius aus

1 Aq. Kl	= 489,91	. . .	83,0484
1 „ O	= 100,00	. . .	16,9516
	589,91		100,0000

Das geſchmolzene Kalihydrat aus

nach Gay-Lussac.

1 Äq. Kaliumoxyd	589,91	. . .	81,55
1 „ Waſſer	112,48	. . .	18,45
	702,39		100,00.

Das kryſtalliſirte Kalihydrat endlich ſcheint zu beſtehen aus

		nach Proust.
1 Äq.	Kaliumoxyd	70 Kalihydrat
4 „	Waſſer	30 Waſſer
		100

§. 189.

Kaliſalze.

Unter allen Salzbaſen, welche auflösliche Salze bilden, hat das Kalium die größte Verwandtſchaft zu Salzbildern, und das Kali die größte zu Säuren; nur diejenigen Salzbaſen, welche mit gewiſſen Salzbildern und Säuren unauflösliche Verbindungen eingehen, können die Kaliſalze zerſetzen. Die Kaliſalze ſind übrigens größtentheils neutral, in Waſſer auflöslich und ungefärbt in ſo fern die Säure keine Farbe beſitzt. Sie ſind feuerbeſtändig und ſchmelzbar, in ſo ferne die Säure nicht ſehr flüchtig oder zerſetzbar iſt.

Unter den Haloidſalzen ſind folgende wichtig:

1) Kaliumchlorid (Chlorkalium, ſalzſaures Kali, hydrochlorſaures Kali) kömmt in vielen vegetabiliſchen und thieriſchen Säften, auch in einigen Mineralwäſſern, Salzſoolen und im Meerwaſſer in ſehr geringer Menge vor, und wird nicht ſelten als Nebenprodukt erhalten z. B. bei der Zerſetzung des Salmiaks mit Pottaſche, oder bei der Zerſetzung des Kochſalzes mit Pottaſche um im erſteren Falle kohlenſaures Ammoniak, und im letzteren kohlenſaures Natron zu erzeugen, bei der Bereitung der Seife aus ätzender Kalilauge, Fett und Kochſalz, um die Kaliſeife in eine Natronſeife umzubilden u. ſ. w. Dieſes Salz wurde zuerſt von Sylvius de la Boi als ein eigenthümliches Salz erkannt und in die Medicin eingeführt, daher wurde es Sal digestivum Sylvii genannt. Es läßt ſich

auch auf trockenem Wege der Verbrennung des Kaliums in Chlorgas erzeugen. Es kryſtalliſirt, wie das Kochſalz, dem es überhaupt ſehr ähnlich iſt, in Würfeln, bisweilen aber auch in Octaedern, hat ein ſpec. Gewicht von 1,836 (Kirwan), iſt ungefärbt, durchſichtig, luftbeſtändig und neutral, hat einen rein ſalzigen Geſchmack, iſt in der Glühhitze ſchmelzbar, und bei ſtärkerer Hitze flüchtig; in 3 Theilen Waſſer iſt es auflöslich, auch vom wäſſerigen Weingeiſte wird es aufgelöſt, aber nicht vom abſoluten Alkohol.

Es beſteht nach Berzelius aus

			nach Ure
1 Äq. Kl	= 489,916	. . . .	53
1 „ Cl	= 442,653	. . . .	47
	932,569		100

Betrachtet man es aber als ein hydrochlorſaures Kali, ſo beſteht es aus

	nach Kirwan		nach Roſe
Kali	64	. . . .	66,03
Salzſäure	36	. . . .	33,97
	100		100,00

2) Kaliumbromid (Bromkalium, hydrobromſaures Kali). Dieſes Salz erhält man nach Liebig ſehr leicht, wenn eine Auflöſung des Broms in Weingeiſt mit ätzender Kalilauge geſättiget, dann abgedampft und geglüht wird, wobei es ſich ſchwärzt, was von dem Kohlenſtoffe des angewandten Weingeiſtes herzurühren ſcheint. Das Salz muß daher noch einmal aufgelöſt, gereiniget und zur Kryſtalliſation abgedampft werden. Es kryſtalliſirt in Würfeln oder in rechtwinklichen Prismen, oder Tafeln, iſt weiß, durchſcheinend, neutral, geruchlos, von einem ſtechenden Geſchmack, und im warmen Waſſer leichter, als im kalten auflöslich. Auch im waſſerhaltigen Alkohol iſt es in geringer Menge löslich. Vom Chlor wird daraus Brom entwickelt; und durch Schwefelſäure wird Waſſerzerlegung

veranlaßt, mithin Hydrobromſäure und ſchwefelſaures Kaliumoxyd erzeugt. Nach **Balard** beſteht das Kaliumbromid aus 34,44 Kl. und 65,56 Br.

3) **Kaliumjodid** (Jodkalium, hydrojodſaures Kali). Sowohl mit feſtem als auch mit dampfförmigem Jod verbindet ſich das Kalium unter Wärmeentwicklung ſehr leicht zu einem neutralen Salze, welches man auch auf naſſem Wege auf mehrfache Weiſe darſtellen kann, z. B. durch Sättigung des Kali mit Hydrojodſäure, oder durch Zerlegung des Jodeiſens mit kohlenſaurem Kali, oder durch Zerlegung des einfachen Schwefelkaliums mittelſt einer weingeiſtigen Auflöſung des Jods, wobei Schwefel niedergeſchlagen wird, oder auch durch Auflöſung des Jods in ätzender Kalilauge bis zur Entfärbung, Abdampfung und Glühung der Maſſe u. ſ. w. Das **Kaliumjodid** kryſtalliſirt in weißen Würfeln; es iſt neutral, luftbeſtändig, und im Waſſer äußerſt leicht auflöslich, ſo daß bei mittlerer Temperatur 136 Theile dieſes Salzes in 100 Theilen Waſſer auflöslich ſind; und bei 18° löſen ſich ſogar 143 Theile Jodkalium in 100 Waſſer; in der Siedhitze wird noch mehr aufgelöſt. Dieſe bedeutende Auflöslichkeit verurſacht, daß das Kaliumjodid in feuchter Luft zerfließt. Auch in Alkohol iſt es ziemlich leicht auflöslich, denn 1 Theil dieſes Salzes löſt ſich bei mittlerer Temperatur in 5 1/2 Theilen Weingeiſt von 0,850 ſpec. Gew. und in 39 bis 40 Theilen abſoluten Alkohols. Kochender Alkohol löſt noch eine größere Menge auf. Von Chlor, Schwefelſäure, Salpeterſäure u. ſ. w. wird das Kaliumjodid auf ähnliche Weiſe zerſetzt wie das Kaliumbromid.

Es beſteht nach Gay-Lussac aus

1 Aq.	Kl	= 489,916	. . . 23,8
1 „	J	= 1537,562	. . . 76,2
		2027,478	100,0

Das Jodkalium iſt fähig noch einen beträchtlichen Antheil Jod aufzunehmen, und damit ein dunkelrothes Salz

zu bilden, welches ſowohl im Waſſer als im Alkohol auflöslich iſt, und gewiſſermaſſen ein Kaliumdoppeljodid oder Doppeljodkalium darſtellt.

4) Kaliumfluorid (Fluorkalium, flußſaures Kali, hydrofluorſaures Kali). Dieſes Salz bildet ſich, wenn man Kalium mit Flußſpathſäure zuſammen bringt, wobei ſich der Waſſerſtoff der Säure unter ſtarker Erhitzung gasförmig entwickelt; oder wenn man Flußſäure mit Kali ſättiget, wobei Kaliumfluorid und Waſſer gebildet werden. Beim Abdampfen kryſtalliſirt dieſes Salz in weißen Würfeln, welche ſich pyramidenförmig aneinander reihen, oder auch in Prismen. Es hat einen ſcharfen ſalzigen Geſchmack, und reagirt alkaliſch, wenn auch die Flüſſigkeit, woraus das Salz kryſtalliſirt, neutral war. In Waſſer iſt das Kaliumfluorid ſehr leicht auflöslich, ja es zerfließt ſogar von ſelbſt an der Luft. In Alkohol ſcheint es aber nicht auflöslich zu ſeyn; Schwefelſäure entwickelt daraus durch Waſſerzerſezzung Hydrofluorſäure. Dieſes Kaliumflorid iſt fähig ſich mit Flußſäure zu verbinden, und damit in rechtwinklichen, 4ſeitigen Tafeln oder in Würfeln zu kryſtalliſiren, welche nach Berzelius aus 74,9 Kaliumfluorid und 25,1 Flußſäure beſtehen. Beim Erhitzen ſchmilzt dieſes Salz, und läßt den Gehalt an Flußſäure dampfförmig entweichen, ſo daß zulezt wieder Kaliumfluorid zurück bleibt. Übrigens verbindet ſich dieſes Salz auch ſehr gerne mit Boraxſäure ſo wie auch mit Kieſelerde.

5) Kaliumkyanid (Cyankalium, hydrocyanſaures Kali, blauſaures Kali). Wenn man in Kyangas Kalium bringt und erwärmt, ſo abſorbirt es daſſelbe in bedeutender Menge, verliert dabei ſeinen Metallglanz und verwandelt ſich in eine gelbe Salzmaſſe. Dieſes Salz erhält man auch, wenn man Kalium in dampfförmiger Blauſäure erhitzt; in dieſem Falle wird Waſſerſtoffgas frei. Wenn man

Blauſäure mit Kali ſättiget, bis die Flüſſigkeit mit Magneſiumchlorid (ſalzſaurer Magneſia) keinen Niederſchlag mehr erzeugt, ſo entſteht ebenfalls Kaliumkyanid und Waſſer; letzteres kann durchs Abdampfen fortgetrieben werden. In Berlinerblaufabriken wird dieſes Salz im unreinen Zuſtande aus verſchiedenen thieriſchen Abfällen durchs Glühen mit Pottaſche erzeugt. Bei der Auflöſung mit Waſſer bleibt der Überſchuß thieriſcher Kohle im Rückſtande, und in der Auflöſung befindet ſich das Kaliumkyanid nebſt kohlenſaurem Kali; dieſes letztere kann durch Sättigung mit Schwefelſäure und durch Kryſtalliſiren als Kaliſulfat entfernt werden; in der Mutterlauge bleibt dann das Kyankalium, welches durch völliges Abdampfen als eine grauliche oder gelbliche Salzmaſſe dargeſtellt werden kann. Es iſt ſchmelzbar ohne eine Zerſetzung zu erleiden, in Waſſer und in Alkohol iſt es leicht auflöslich. Bei der Auflöſung in Waſſer entwickelt ſich ein deutlicher Geruch nach Blauſäure und die Flüſſigkeit reagirt alkaliſch, wahrſcheinlich durch Waſſerzerlegung, indem nämlich ein Theil des Kyanogens mit Waſſerſtoff zu Blauſäure, und ein Theil des Kaliums mit Sauerſtoff zu Kali wird. Dieſe Waſſerzerlegung und Erzeugung von Kali und Blauſäure wird übrigens faſt durch alle Säuren, ſelbſt durch die Kohlenſäure bewirkt. Übrigens ſchmeckt das Kyankalium bitterlich alkaliſch, und wirkt auf den lebenden Organismus ſehr heftig wie das Kyanogen und die Blauſäure. Die wäſſerige Auflöſung des Kaliumkyanids zerſetzt ſich nach und nach von ſelbſt, indem aus den Elementen des Kyanogens und des Waſſers Kohlenſäure und Ammoniak entſtehen. Die meiſten Metallſalze werden von dem Kaliumkyanid zerſetzt, und es entſtehen damit meiſtens weiße oder gelblichweiße Niederſchläge von Kyanmetallen; ſo wenigſtens werden Gold, Silber, Blei, Kupfer, Nickel, Zink, und Eiſenoxydul aus ihren Auflöſungen gefällt.

6) Kaliumſchwefelkyanid. Das Kyankalium iſt fähig noch einen Antheil eines Ametalls aufzunehmen, und damit Chlorkaliumkyanid, Bromkaliumkyanid, Jodkaliumkyanid, Schwefelkaliumkyanid, Selenkaliumkyanid u. ſ. w. zu erzeugen. Am bekannteſten darunter iſt das Schwefelkaliumkyanid oder Kaliumſchwefelkyanid (ſchwefelblauſaures Kali, blauſaures Schwefelkali). Dieſes Salz wird erhalten, wenn man eine metallfreie Stickſtoffkohle, z. B. Leim oder Eiweißkohle mit Schwefelkalium glüht, oder wenn man Kaliumkyanid mit Schwefel mengt und bis zum Schmelzen erhitzt, oder auch wenn man 2 Theile Kaliumeiſenkyanid (eiſenblauſaures Kali) mit 1 Theil Schwefel innig mengt, und in einer Retorte oder in einem bedeckten Tiegel 1/2 Stunde lang gelinde erhitzt, ſo daß die Maſſe ruhig ſchmilzt ohne zu glühen, und eine herausgenommene Probe in Waſſer aufgelöſt mit einem Eiſenoxydſalze kein Berlinerblau mehr erzeugt. Es verbindet ſich nämlich der Schwefel mit den Kyanogen und das Eiſen wird ausgeſchieden. Die geſchmolzene Maſſe iſt daher nach dem Erkalten ſchwarz. Wenn man ſie in Waſſer auflöſt, ſo erfolgt eine theilweiſe Waſſerzerlegung, indem ſich der Sauerſtoff mit dem Eiſen zu Eiſenoxyd, welches unauflöslich niederfällt, und der Waſſerſtoff mit dem Kyanogen und Schwefel zu ſchwefelblauſaurem Kali vereiniget. Wenn die Maſſe nicht genug geſchmolzen wurde, ſo löſt ſich im Waſſer zugleich auch etwas unzerſetztes Kaliumeiſenkyanid auf und die Flüſſigkeit färbt ſich nach einiger Zeit, oder durch Einwirkung von Salpeterſäure roth, indem ſchwefelblauſaures Eiſenoxyd oder vielleicht eine Verbindung von Schwefeleiſen mit Kyankalium entſteht. Man kann dieſe fehlerhafte Auflöſung dadurch verbeſſern, daß man das Eiſen durch reines oder kohlenſaures Kali (oder vielleicht auch durch Schwefelkalium) vollſtändig herausfällt, die Lauge ſodann filtrirt, und zur Kryſtalliſation abdampft. Das reine Kaliumſchwefel-

kyanid kryſtalliſirt aus der wäſſerigen Auflöſung in ungefärbten, geſtreiften Prismen mit vier Flächen zugeſpitzt, oder in Nadeln, es hat einen beißenden rettigartigen hintenher ſalzigkühlenden Geſchmack, und wirkt ſehr nerkotiſch giftig wie die Blauſäure. Es wird nicht nur vom Waſſer ſondern auch vom Alkohol ſehr leicht aufgelöſt, und zieht ſogar aus der Luft Feuchtigkeit an, indem es zerfließt. Bei gelindem Erhitzen ſchmilzt es ſchon vor dem Glühen, und man kann es bis zum Glühen erhitzen, ohne daß es ſich zerſetzt. Allein durch Körper, welche eine ſtarke Affinität zum Schwefel oder zum Kalium haben, oder Sauerſtoff abgeben, z. B. durch Chlor und durch conc. Salpeterſäure, und Schwefelſäure wird das Kaliumſchwefelkyanid zerſetzt. Im letztern Falle durch Waſſerzerlegung, indem der Sauerſtoff mit dem Kalium und der zugeſetzten Schwefelſäure Kaliſulfat, und der Waſſerſtoff mit dem Schwefelkyan, Schwefelblauſäure erzeugt, welche ſich deſtilliren läßt. Mit Metallſalzen bildet das Kaliumſchwefelkyanid Kyanſchwefelmetalle, welche größtentheils in Waſſer auflöslich ſind, und nur durch verſchiedene Farbenerſcheinungen ausgezeichnet ſind; ſo z. B. geben die Eiſenoxydulſalze blaugrüne, die Eiſenoxydſalze dunkel kirſchrothe, die Uranſalze röthlichgelbe, die Kobaltſalze azurblaue, Kupferoxydſalze gelbgrüne Auflöſungen. Kupferoxydul hingegen, Queckſilberoxydul und Silberoxyd-Auflöſungen werden weiß, Gold hell fleiſchfarbig, Platin gelblichweiß gefällt.

Das **Kaliumſchwefelkyanid** beſteht nach **Berzelius** aus

1 Aq. Kl	=	489,916	. . . .	40,33
1 „ SCN	=	531,076	. . . .	59,67
		1021,092		100,00

7. **Kaliummetallkyanide.** Wenn das Kyanogen mit einem Metalloide (Kl, Na, Li, Ba, Se, Ca,) verbunden iſt, ſo beſitzt es die merkwürdige Eigenſchaft, noch

einen Antheil irgend eines Metalls aufzunehmen, und ſo eine Verbindung von Kohlenſtickſtoff (Kyanogen) mit einem Metalle und Metalloide darzuſtellen. Dieſe Verbindungen entſtehen, wenn man z. B. Stickſtoffkohle mit einem gepulverten Metalle oder Metalloxyde und Kali mengt, und einer angemeßenen Glühhitze ausſetzt; ſie ſind neutral und in Waſſer auflöslich. Am bekannteſten darunter iſt das

Kalium-Eiſenkyanid (Kyaneiſenkalium, Eiſenkyankalium, Eiſenblauſaures Kali, Blauſaures Eiſenkali, Blutlaugenſalz). Es wird in Berlinerblaufabriken durchs Zuſammenglühen eines Gemenges von thieriſcher Kohle, Pottaſche und Eiſen oder Eiſenoxyd erzeugt; es löſt ſich mit gelber Farbe in Waſſer auf. Um den Überſchuß von kohlenſaurem Kali zu entfernen, wird die Auflöſung mit Schwefelſäure neutraliſirt, dann zur Kryſtalliſation abgedampft, wobei zuerſt ſchwefelſaures Kali und dann erſt das Kalium, Eiſenkyanid kryſtalliſirt. Dieſes Salz kann man auch erhalten, wenn eine Auflöſung des Kaliumkyanids mit ſchwefelſaurem Eiſenoxydul bis zur Neutraliſation, und bis zur grünen Färbung der Flüſſigkeit verſetzt, und nach dem Filtriren zur Kryſtalliſation abgedampft wird; oder auch wenn man in kochende ätzende Kalilauge nach und nach ſo viel gepulvertes blaues Eiſenkyanid (Berlinerblau) einträgt, bis die letzte Portion deſſelben nicht mehr zerſetzt wird, und, anſtatt einen braunen Niederſchlag zu geben, blau bleibt. Die auf dieſe Weiſe vollkommen neutral gewordene gelbe Lauge wird filtrirt, und zur Kryſtalliſation abgedampft. Selten erhält man es durch die erſte Kryſtalliſation ganz rein, man muß es daher durch Ausleſen und wiederholte Kryſtalliſation zu reinigen ſuchen.

Es kryſtalliſirt in citronengelben, durchſichtigen vierſeitigen rechtwinklichen Tafeln, mit abgeſtumpften Endkanten und Ecken, oder mit andern Worten, in abgeſtumpften, rechtwinklich vierſeitigen Pyramiden; es hat ein ſpec.

Gewicht von 1, 833 (Thomſon); iſt luftbeſtändig, weich, etwas biegſam, von ſüßlichbitterlichſalzigem Geſchmacke, in 4 Theilen kaltem Waſſer löslich und noch leichter in kochendem Waſſer, aber unauflöslich in abſolutem Alkohol; vom waſſerhaltigen Weingeiſte wird es indeſſen in geringer Menge aufgelöſt. Die Auflöſungen beſitzen eine gelbe Farbe. Wenn das kryſtalliſirte Salz mäßig (zu 60 bis 100°) erhitzt wird, ſo verliert es ſeinen Waſſergehalt und wird weiß. Erhitzt man es aber ſtärker, ſo ſchmilzt es vor dem Glühen, und nun fängt es an ſich zu zerſetzen, es entwickelt ſich Azotgas, und im Rückſtande bleibt Eiſen mit Kohlenſtoff verbunden nebſt Kaliumkyanid. Durch Behandlung mit Waſſer kann aus dieſer geſchmolzenen Maſſe das Kyankalium aufgelöſt und für ſich rein dargeſtellt werden. Wenn man das entwäſſerte Kaliumeiſenkyanid mit Braunſtein mengt und anzündet, ſo verbrennt es wie Zunder und verwandelt ſich in Ammoniak, Eiſenoxyd und kyanſaures Kali (Liebig). Mit verdünnten Säuren z. B. mit Schwefelſäure, Phosphorſäure, Salpeterſäure u. ſ. w. erwärmt, bewirkt das Kaliumeiſenkyanid Waſſerzerſetzung, der Sauerſtoff bildet mit dem Kalium Kali, welches ſich mit der zugeſetzten Säure vereiniget, der Waſſerſtoff mit dem Kyanogen Hydrokyanſäure, welche entweicht; das Eiſen, endlich bleibt mit einem Antheile Kyanogen verbunden und fällt als blaues Eiſenkyanid aus der Verbindung. Concentrirte Mineralſäuren aber, vorzüglich rauchende Salpeterſäure und conc. Schwefelſäure, auch Chlor, bewirken eine vollſtändigere Zerſetzung des Kyanogens, es wird Eiſenoxyd entweder ausgeſchieden oder in die zugeſetzte Säure aufgelöſt.

Im waſſerfreien Zuſtande beſteht das Kaliumeiſenkyanid nach Berzelius aus

2 Aq.	Kl	= 979,832	. . . .	42,75
1 =	Fe	= 339,213	. . . .	14,72
3 =	CN	= 989,733	. . . .	42,53
		2308,778		100,00

In kryſtalliſirtem Zuſtande aus

2 Äq.	Kl	= 979,832	. . . .	37,27
1 „	$\dot{Fe}$	= 339,213	. . . .	12,84
3 „	$\underline{CN}$	= 989,733	. . . .	37,06
3 „	$\underline{\dot{H}}$	= 337,437	. . . .	12,83
		2646,215		100,00

Sonſt hat man es für eine Verbindung der Hydrokyanſäure mit Kali und Eiſenoxydul gehalten, indem man den Waſſerſtoff des Waſſers als mit dem Kyanogen, und den Sauerſtoff mit dem Eiſen und Kali verbunden annahm. Übrigens iſt hier noch zu bemerken, daß ſich das Kalium auch noch in andern ſtöchiometriſchen Verhältnißen mit Eiſen und Kyanogen verbinden, und ſo bald ein gelbes bald ein grünes und bald ein rothes Salz bilden kann.

Wenn man eine Auflöſung des gewöhnlichen gelben Kaliumeiſenkyans mit einem oxydirten Metallſalze vermiſcht, ſo vereiniget ſich der Sauerſtoff des Metalloxydes mit dem Kalium zu Kali, welches mit der Säure des Metallſalzes ein auflösliches Salz bildet; das Metall aber vereiniget ſich mit den Kyanogen und Eiſen zugleich zu einem unauflöslichen Doppelmetallkyanid. Iſt aber die zugeſetzte Metallſolution ein Haloidſalz, ſo erfolgt nur ein Austauſch der Beſtandtheile in der Art, daß das Kalium an den Salzbilder des Metallſalzes, das Metall hingegen an die Stelle des Kaliums mit dem Eiſen und Kyanogen in Verbindung tritt, daher entſtehen mit allen Solutionen derjenigen Metalle, welche unauflösliche Kyanverbindungen bilden, Niederſchläge; nämlich mit den Salzen von Eiſenoxydul weiße ſchnell ins Blaue übergehende, mit Eiſenoxydul hellblaue, mit Eiſenoxydſalzen dunkelblaue, mit Kupferoxydoxydul weiße ſchnell roth werdende, mit Kupferoxydſalzen rothbraune, mit Titanoxydul braune, mit Titanoxydſalzen piſtaciengrüne, mit Uran braunrothe, mit Molybdän

dunkelbraune, mit Chromoxydul, Titanoxyd und Nickelſalzen hellgrüne, mit Mangan-, Zink-, Zinn-, Kadmium-, Wismuth-, Blei-, Queckſilber- und Silberſalzen weiße Niederſchläge.

Unter den Sauerſtoffſalzen des Kali ſind folgende die wichtigern und bekanntern.

1. Kohlenſaures Kali (einfaches Kalicarbonat, baſiſches kohlenſaures Kali, gereinigte Pottaſche, Weinſteinſalz, Sal tartari). Die Kohlenſäure verbindet ſich mit Kali in 2 Verhältnißen, nämlich 1 Äq. mit 1 Äq., und dann 2 Äq. Säure auf 1 Äq. Baſis. Die erſtere Verbindung aus 1 Äq. Säure mit 1 Äq. Baſis iſt das bekanntere und gewöhnliche Salz und ſtöchiometriſch betrachtet einfach zu nennen; allein da es alkaliſch reagirt, ſo wird es auch baſiſches Kalicarbonat genannt. Wir wollen es kurzweg kohlenſaures Kali nennen; für das andere Salz hingegen mit 2 Äq. Kohlenſäure auf 1 Äq. Baſis wollen wir den Namen doppelkohlenſaures Kali wählen.

Das einfache kohlenſaure Kali macht einen Hauptbeſtandtheil der Pflanzenaſche aus, und wird überhaupt durch Verbrennung der pflanzenſauren Kaliſalze z. B. des weinſteinſauren, eſſigſauren, äpfelſauren, oxalſauren Kali u. ſ. w. erzeugt. Von den Pottaſchenbrennern wird die Holzaſche mit Waſſer ausgelaugt, die Lauge abgedampft, und der braune Salzrückſtand in einem eigenen Calcinirofen beim Zutritt der Luft calcinirt, um alle färbenden Theile zu verbrennen, und den freien Waſſergehalt zu entfernen, ſo kömmt das rohe kohlenſaure Kali als Pottaſche in einem ſehr unreinen Zuſtande im Handel vor, es enthält nämlich nebſt kohlenſaurem Kali noch verſchiedene andere Salze, vorzüglich ſchwefelſaures, phosphorſaures, kieſelſaures und salzſaures Kali nebſt Eiſen- und Manganoxyd, erdigen und kohligen Theilen und der Aſche; es iſt daher kaum möglich aus der Pottaſche ein reines kohlenſaures Kali darzuſtellen.

Daher iſt es beſſer, dieſes Salz durch Verbrennen des Weinſteins zu bereiten. Man kann entweder gereinigten Weinſtein in einem eiſernen Tiegel glühen bis zur vollſtändigen Zerſtörung der Weinſteinſäure, oder 2 Theile gepulverten gereinigten Weinſtein mit 1 Theil chemiſch-reinen Salpeter mengen, in einer eiſernen Pfanne erhitzen und anzünden, wobei die Weinſteinſäure durch den Sauerſtoff der Salpeterſäure unter mäßiger Verpuffung verbrennt. Die verbrannte Maſſe, welche auch ſchwarzer Fluß genannt wird, weil man ſie bei metallurgiſchen Arbeiten als Fluß- und Reductionsmittel gebraucht, wird hierauf mit kochendem deſt. Waſſer ausgelaugt, die Lauge durch gebleichte Leinwand oder Druckpapier filtrirt und in einem blanken, eiſernen oder ſilbernen Keſſel zur Trockne abgedampft.

Das auf dieſe Weiſe bereitete kohlenſaure Kali iſt eine weiße, bröckliche Maſſe von 2,600 ſpecifiſchem Gewicht, geruchlos, von alkaliſchem Geſchmack, doch weniger ätzend als bei reinem Kali, und auf Curcumä, geröthetes Lakmus u. ſ. w. von alkaliſcher Reaction. An der Luft zieht dieſes Salz ſchnell Feuchtigkeit an und zerfließt zu einer öldicklichen Auflöſung, welche ehedem Oleum tartari per deliquium geheißen hat. Im Waſſer iſt es alſo äußerſt leicht auflöslich; aber nicht im Alkohol. Eine heiß bereitete, möglichſt concentrirte Auflöſung giebt bei ſtarker Kälte bisweilen auch trübe, rhombidaliſche Pyramiden oder Blätter von kohlenſaurem Kali, welche 26,6 Procent Waſſer enthalten (Berard) und bei einiger Temperatur-Erhöhung wieder zerfließen. Das trockne kohlenſaure Kali ſchmilzt bei ſtarker Rothglühhitze, und läßt in der Weißglühhitze Kohlenſäure fahren, und verdampft endlich. Dieſes kohlenſaure Kali beſteht aus

		Vauquelin	Ure	Bérard.
1 Äq. $\dot{K}$	589,916	67	68,6	70,21
1 „ $\ddot{C}$	276,437	33	31,4	29,79
	866,353	100	100,0	100,00

2) Doppelkohlenſaures Kali. (Kalibicarbonat, neutrales kohlenſaures Kali). Wenn man in eine Auflöſung von etwa 2 Theilen kohlenſaurem Kali in 3 Theilen deſtillirten Waſſer Kohlenſäure gasförmig leitet, oder wenn man das Salz in einem mit Kohlenſäure geſchwängerten Waſſer auflöſt, ſo verbindet ſich das Kali noch mit einem Äq. Kohlenſäure und verliert ſeine alkaliſche Reaction. Am beſten gelingt dieſe Überſättigung mit Kohlenſäure, wenn ſich die Auflöſung in einem verhältnißmäßig ſehr großen Gefäſſe befindet, in welches kohlenſaures Gas geleitet wird, ſo daß der größere Theil des Gefäſſes mit dieſem Gaſe angefüllt iſt, welches, beſonders wenn es einen gewiſſen Druck ausübt, von dem Kali nach und nach abſorbirt wird. Dieſes doppelkohlenſaure Kali bildet ſich alſo von ſelbſt, wenn das einfache Carbonat als concentrirte Solution der Einwirkung des kohlenſäuren Gaſes ausgeſetzt wird, z. B. in Gährungskellern. Ich erhielt es einmal auch als ich eine mäßig erwärmte Auflöſung des kohlenſauren Kali mit Weinſtein neutraliſirte und die Flüſſigkeit ſogleich durchſeihte. Beim Erkalten kryſtalliſirte zuerſt doppelkohlenſaures Kali und erſt bei fernern Abdampfen erhielt ich weinſteinſaures Kali. Auch wenn man 4 Theile kohlenſaures Kali in 5 bis 6 Theilen Waſſer auflöſt und mit 1 Theil kohlenſaurem Ammoniak vermiſcht, ſo wirft ſich alle Kohlenſäure auf das Kali und das Ammoniak verflüchtiget ſich im freien Zuſtande.

Das doppelkohlenſaure Kali kryſtalliſirt in waſſerhellen ungefärbten 4ſeitigen, rhomboidalen Prismen, hat ein ſpec. Gewicht von 2,012, keinen Geruch, und einen ſalzigen, keineswegs alkaliſchen Geſchmack; es reagirt auch auf Curcumä kaum merklich alkaliſch, wenn nicht etwa einfaches Carbonat zufällig anhängt; es iſt luftbeſtändig, in 4 bis 5 Theilen Waſſer bei mittlerer Temperatur auflöslich; vom kochenden Waſſer wird es zum Theil zerſetzt, indem Kohlenſäure entweicht; auch im trockenen Zuſtande

verliert es beim Erhitzen ſehr leicht die Hälfte ſeiner Kohlenſäure, um wieder in den Zuſtand des einfachen Carbonats zurückzukehren. Es beſteht aus

			Bérard
1 Äq.	$\dot{Kl}$	= 589,916	48,92
2 „	$\ddot{C}$	= 552,874	42,01
1 „	$\underline{\dot{H}}$	= 112,479	9,07
		1255,269	100,00.

3. Schwefelſaures Kali (Kaliſulfat, Tartarus vitriolatus, vitrioliſirter Weinſtein, Arcanum duplicatum, Duplicatſalz). Dieſes Salz, welches erſt in der Mitte des 17ten Jahrhunderts als ein eigenthümliches erkannt wurde und früher im Arzneiſchatze eine bedeutende Stelle einnahm, erhielt von Oswald Croll den Namen Specificum purgans. Da man es auf verſchiedene Weiſe und aus verſchiedenen Körpern dargeſtellt für verſchiedene Salze hielt, ſo wurde es früherhin auch verſchieden genannt. Es kömmt ſehr häufig im Pflanzenreiche vor, und kryſtalliſirt beim Abdampfen der Aſchenlauge von verſchiedenen Pflanzen ſehr leicht von ſelbſt. Übrigens erhält man es auch häufig als Nebenprodukt, z. B. bei der Reinigung der Pottaſche; bei der Zerſetzung des Salpeters mittelſt Schwefelſäure um die Salpeterſäure zu deſtilliren; bei der Präcipitation der Magneſia aus Bitterſalz mittelſt Pottaſche; bei der Präcipitation des Eiſenoxyds aus dem Vitriol mittelſt Pottaſche u. ſ. w.

Es kryſtalliſirt in glasartig glänzenden, ungefärbten vierſeitigen Prismen mit rhomboidaler Baſis, und mit 4 Pyramidenflächen zugeſpitzt; häufig mit abgeſtumpften Seitenkannten, und mit den Seitenflächen kruſtenartig ſo verwachſen, daß nur die Endpyramiden ſichtbar ſind. Die Kryſtalle ſind ziemlich hart und knirſchen zwiſchen den Zähnen; ſie haben ein ſpec. Gewicht von 2,636 (Wattson), und einen bitterlich ſalzigen Geſchmack. Bei mittlerer Tempera-

tur brauchen ſie 16 Theile Waſſer zur Auflöſung, vom kochenden Waſſer aber nur 5 Theile. Im Alkohol iſt dieſes Salz unauflöslich. In der Glühhitze ſchmilzt es ohne ſich zu zerſetzen; ſobald aber Kohle oder andere brennbare Subſtanzen in der Glühhitze darauf einwirken, ſo verliert es ſeinen Sauerſtoff und verwandelt ſich in Schwefelkalium. Das ſchwefelſaure Kali beſteht aus

		Bérard	Curaudau
1 Äq. $\dot{K}$	= 589,916	57,24	57,71
1 „ $\dddot{S}$	= 501,165	42,76	42,29
	1091,081	100,00	100,00.

Das Kryſtalliſationswaſſer iſt unbedeutend, es beträgt nach Buchholz und Thomſon kaum über 1 Procent, ſcheint alſo nicht weſentlich zur Kryſtalliſation des Salzes zu gehören.

4. Doppelſchwefelſaures Kali (ſaures ſchwefelſaures Kali). Das neutrale Salz iſt fähig noch 1 Äq. Schwefelſäure aufzunehmen und damit ein in 4 oder 6 ſeitigen feinen Prismen oder Nadeln kryſtalliſirbares ſaures Salz zu bilden, welches als Nebenprodukt gewonnen werden kann, wenn man bei der Deſtillation der Salpeterſäure das ſalpeterſaure Kali mit einem Überſchuße von Schwefelſäure zerlegt, wie es gewöhnlich geſchieht. Dieſes ſaure Salz bildet ſich auch, wenn man das neutrale Kaliſulfat mit irgend einer der ſtärkern Säuren im Überſchuße behandelt, welche dem Salze einen Antheil Kali zu entziehen im Stande iſt. Am reinſten erhält man es, wenn 2 Theile ſchwefelſaures Kali mit 1 Theil Schwefelſäure und einer hinreichenden Menge Waſſer aufgelöſt, abgedampft und im Platintiegel geglüht, dann wieder in Waſſer aufgelöſt und zur Kryſtalliſation abgedampft wird. Es iſt luftbeſtändig, in Waſſer leichter auflöslich, und beim Erhitzen weit leichter ſchmelzbar, als das einfache Kaliſulfat. Es beſteht aus

			Geiger
1 Äq. $K\dot{a}$	=	589,916	32,53
2 „ $\dddot{S}$	=	1002,330	54,77
2 „ $\dot{H}$	=	224,958	12,70
		1817,204	100,00.

5. Schwefelichtſaures Kali. Durch Sättigung der ätzenden Kalilauge mit ſchwefelichtſaurem Gas; es kryſtalliſirt in vierſeitigen Prismen mit 4 Flächen zugeſpitzt, ſchmeckt durchdringend ſtechend und ſchwefelicht; es beſteht nach Thomson aus 54,5 Kali, 43,5 ſchwefelichter Säure und 2,0 Waſſer. Aus der Luft zieht es Sauerſtoff an, wird undurchſichtig und verwandelt ſich in ſchwefelſaures Kali.

6. Hypoſchwefelichtſaures Kali. Wenn man eine Auflöſung des ſchwefelichtſauren Kali mit Schwefel kocht, ſo wird noch ein Antheil deſſelben aufgelöſt; daher nannte Vauquelin dieſes Salz ſchwefelhaltiges ſchwefelichtſaures Kali. Es macht gewöhnlich auch einen Beſtandtheil der Schwefelleber-Auflöſung aus. Im reinen Zuſtande kryſtalliſirt dieß Salz in ungefärbten durchſichtigen 4ſeitigen Prismen; es ſchmeckt kühlend dann bitter, iſt in Waſſer leicht auflöslich und zerfließt ſogar an der Luft.

7. Hypoſchwefelſaures Kali. Es kryſtalliſirt in 4ſeitigen rhomboidalen Prismen, hat einen bittern Geſchmack, iſt in 16 bis 17 Theilen Waſſer bei mittlerer Temperatur, und in nicht völlig 2 Theilen kochenden Waſſers auflöslich. Beim Erhitzen wird dieſes Salz zerſetzt und in ſchwefelſaures Kali verwandelt.

8. Phosphorſaures Kali (Kaliphosphat). Es kryſtalliſirt nach Thomſon in kleinen 4ſeitigen Pyramiden mit abgeſtumpften Grundkanten, hat einen ſchwach kühlenden Geſchmack, reagirt alkaliſch, iſt in Waſſer leicht auflöslich, in der Hitze leicht ſchmelzbar, enthält kein Kry-

ſtallwaſſer und beſteht aus 62,3 Kali und 37,7 Phosphorſäure.

Sättiget man das Kali mit ſo vieler Phosphorſäure, daß die Auflöſung ſauer reagirt, ſo kryſtalliſirt zuerſt ein ſaures Phosphat, und dann erſt das einfache Salz, welches ſtets alkaliſch reagirt.

9. Salpeterſaures Kali (Salpeter, Nitrum). Dieſes iſt eines der bekannteſten und nützlichſten Kaliſalze, und bildet ſich von ſelbſt, wenn Kali in einem gewißen Zuſtande von Auflockerung oder feiner Zertheilung dem Einfluß einer warmen feuchten Luft ausgeſetzt wird. In Salpeterſiedereien, wird es aus ſalpeterſaurem Kalk ꝛc. (Erdſalpeter, Mauerſalpeter, Gayerde) durchs Auslaugen, und Zerſetzen mit Aſchenlauge, wobei Kalk und Magneſia niedergeſchlagen werden, gewonnen. Bei langſamem Erkalten kryſtalliſirt der Salpeter in weißen, glänzenden, geſtreiften, anſehnlichen ſechsſeitigen Prismen, welche gewöhnlich aus mehrern mit den Seitenflächen vereinigten ſchmalen Prismen zuſammen gewachſen ſind, und zwiſchen ſich leicht einen Antheil der Mutterlauge einſchließen, woraus ſie kryſtalliſirten, ſo daß ſie ſich vorzüglich vom ſalzſauren Kali ſchwer reinigen laſſen; bisweilen erſcheinen aber auch die Prismen tafelförmig verwachſen. Gewöhnlich ſind ſie mit 6 ungleichen Pyramidenflächen zugeſpitzt, übrigens ſind ſie trocken, klingend, luftbeſtändig, von 1,930 ſpec. Gewichts (Wattson), geruchlos, von einem kühlend ſtechenden Geſchmack, in 4 bis 6 Theilen Waſſer bei mittlerer Temperatur und in der Hälfte ihres Gewichts kochenden Waſſers auflöslich. Beim Erhitzen ſchmilzt der Salpeter unter der Rothglühhitze; bei höherer Temperatur zerſetzt er ſich, indem zuerſt Sauerſtoffgas, dann Stickgas entweicht und Kaliumhyperoxyd im Rückſtande bleibt. Von glühenden Kohlen oder andern brennbaren Körpern wird der Salpeter

äußerſt raſch unter Verpuffung zerſetzt, worauf ſich die Zuſammenſetzung des Schießpulvers gründet.

Das ſalpeterſaure Kali beſteht aus

			Wallaston	Bérard
1 Äq.	$\dot{K}l$	= 589,916	. . 46,668	. . 48,67
1 Äq.	$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\underline{N}}}$	= 677,036	. . 53,332	. . 51,36
		1266, 952	100,000	100,00.

10. Chlorſaures Kali (Oxychlorſaures Kali, überoxydirtſalzſaures Kali). Wenn man Chlorgas in eine verdünnte kalt gehaltene Auflöſung von ätzendem oder kohlenſauren Kali leitet, ſo wird es davon in bedeutender Menge abſorbirt, und es entſteht eine gleichmäßige Verbindung von Chlorkalium, Sauerſtoff und Waſſer, welche Chlorkali genannt, und von organiſchen Subſtanzen, Metallen und Metalloxyden äußerſt leicht zerſetzt und daher als Mittel zum Bleichen und Geruchlosmachen, d. h. zur Zerſtörung gefärbter und flüchtiger Kohlenwaſſerſtoffverbindungen gebraucht wird, weil das Chlor wegen ſeiner ungemein ſtarken Affinität zum Waſſerſtoffe und zum Kalium theils Waſſerzerlegung, und theils Desoxydation des Kali bewirkt, ohne daß der Sauerſtoff gasförmig frei wird, indem derſelbe vermöge ſeiner Verwandſchaft zum Kohlenſtoffe ſogleich eine neue Verbindung eingeht, und ſonſt ſeine bleichende und geruchzerſtörende Wirkung ausübt. Etwas ähnliches erfolgt auch, wenn das Chlorkali mit andern brennbaren Körpern, z. B. mit Metallen, Schwefelmetallen, Phosphormetallen, auch mit ſolchen Metalloxyden, oder Metallſalzen, welche noch mehr Sauerſtoff aufzunehmen fähig ſind, in Berührung kömmt, immer bilden ſich zu gleicher Zeit Sauerſtoff- und Chlorverbindungen, die nach den verſchiedenen Verwandtſchaftsgraden ſehr mannigfaltig ſein können.

Wenn man das Chlorkali für ſich bis zum Sieden erhitzt, oder abdampft, ſo erfolgt gleichfalls eine Zer-

ſetzung desſelben, indem ſich ein Doppeläquivalent Chlor mit Kalium verbindet, wirft ſich der Sauerſtoff des dazu verwendeten Kali auf einen andern Antheil Chlor und bildet Chlorſäure, welche mit dem unzerſetzt gebliebenen Kali ſogleich ein neutrales Salz bildet, ſo daß immer zu gleicher Zeit Kaliumchlorid und chlorſaures Kali gebildet werden. Daſſelbe erfolgt auch in der Kälte, ſobald die Kalilauge, in welche man das Chlorgas leitet, hinreichend concentrirt iſt. Will man alſo, ſtatt Chlorkali, chlorſaures Kali bereiten, ſo darf man die Kalilauge nicht zu ſehr verdünnt anwenden, und wegen Abkühlung derſelben nicht beſorgt ſeyn. Ich löſe 1 Theil kohlenſaures Kali (aus Weinſtein) in 2 bis 3 Theilen Waſſer und leite durch eine weite Röhre das Chlorgas hinein, welches aus 1 Thl. Kochſalz, 1 Thl. Braunſtein, 2 Theilen conc. Schwefelſäure, mit 1 Theil Waſſer verdünnt, entwickelt wird, und erhalte aus jedem Pfunde (Apotheker-Gewicht) kohlenſauren Kali ungefähr 2 Unzen reines chlorſaures Kali. Das Übrige iſt theils unreines chlorſaures Kali und theils Kaliumchlorid. Bei der anfangenden Einwirkung des Chlors auf die Kalilauge wirft ſich ſämmtliche Kohlenſäure auf einen Antheil Kali und fällt als doppelkohlenſaures Kali nieder, während das Chlor mit dem andern Antheil Kali Chlorkali erzeugt; bei fortgeſetztem Einſtrömen des Chlorgaſes wird nach und nach die Kohlenſäure ausgetrieben, und es bildet ſich nun Kaliumchlorid in überwiegender Menge, welche aufgelöſt bleibt, und chlorſaures Kali, welches während der Bildung kryſtalliniſch niederfällt, und die Röhre, wodurch das Chlor in die Lauge geleitet wird, leicht verſtopft, wenn ſie zu enge iſt. Nach beendigter Operation wird das Salz geſammelt, mit kaltem Waſſer abgewaſchen und getrocknet, oder noch einmal in heißem Waſſer aufgelöſt und durchs Abkühlen neuerdings kryſtalliſirt.

Das chlorſaure Kali kryſtalliſirt in rhomboidalen Prismen, welche gewöhnlich in 4 und 6 ſeitigen perlmut-

terartig glänzenden Tafeln erſcheinen, ein ſpec. Gewicht von 1,989, keinen Geruch, und einen kühlendherben Geſchmack beſitzen. Vom kalten Waſſer braucht es 20 Theile, aber vom kochenden nur 3 Theile zur Auflöſung. Wenn es rein iſt, ſo darf die Solution weder mit ſalpeterſaurem Silber noch mit ſaltpeterſaurem Blei getrübt werden. Durchs Glühen verliert es allen Sauerſtoff und verwandelt ſich in Kaliumchlorid. Mit brennbaren Körpern gemengt und erhitzt, oder auch nur gedrückt oder geſchlagen, oder mit conc. Schwefelſäure berührt, verpufft es weit heftiger als das ſalpeterſaure Kali, daher die Anwendung dieſes Salzes zu Zündpulver, Zündhölzchen u. d. gl.

Das chlorſaure Kali beſteht aus

			Berzelius
1 Äq.	$\dot{K}l$	= 589,916 . . .	38,4917
1 „	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$	= 942,650 . . .	61,5083
		1532,566	100,0000.

11. Jodſaures Kali (Oxyjodſaures Kali). Bildet ſich auf ähnliche Weiſe und nach denſelben Verwandtſchaftsgeſetzen wie das chlorſaure Kali, wenn Jod in Kalilauge aufgelöſt und damit erwärmt und abgedampft wird. Es fällt in kleinen weißen körnigen Kryſtallen nieder, welche mit Alkohol abgewaſchen werden müſſen um das Jodkalium zu entfernen. Das jodſaure Kali fordert bei mittlerer Temperatur ungefähr 13 Theile Waſſer zur Auflöſung, verhält ſich übrigens beim Erhitzen für ſich und mit brennbaren Körpern wie das chlorſaure Kali.

12. Oxalſaures Kali (Neutrales Kalioxalat, kleeſaures Kali). Die Oxalſäure kann ſich in drei verſchiedenen Verhältnißen mit Kali verbinden, nämlich zu einem neutralen, ſauren und überſauren Salze. Das neutrale erhält man durch Neutraliſation der Oxalſäure oder des Sauerkleeſalzes mit kohlenſaurem Kali. Es kryſtalliſirt etwas ſchwierig in 4 oder 6ſeitigen Priſmen, mit rhomboi-

daler Baſis; es hat einen bitterlich kühlenden widerlichen Geſchmack, iſt in 3 Theilen Waſſer ſchon bei mittlerer Temperatur auflöslich, und zieht ſogar aus der Luft Feuchtigkeit an. Dieſes einfache oxalſaure Kali beſteht aus

		F. C. Vogel	Bérard
1 Äq. $\dot{K}l$	= 589,916	55,78	50,68
1 „ $\underline{\ddot{C}}$	= 452,875	44,22	49,32
	1042,791	100,00	100,00

13. Doppeloxalſaures Kali (Saures, kleeſaures Kali, Sauerkleeſalz, Oxalium.) Dieſes ſaure Salz macht einen Beſtandtheil verſchiedener Pflanzen, namentlich des Sauerampfers und des Sauerklees aus, und wird aus dem Safte des Letztern, durch Abdampfen, Reinigen und wiederholtes Kryſtalliſiren gewonnen. Es kryſtalliſirt in weißen, trüben, vierſeitigen Prismen mit rechtwinklicher Baſis, iſt luftbeſtändig, hat einen ſauren bitterlichſcharfen Geſchmack, fordert bei mittlerer Temperatur ungefähr 30 und in der Siedhitze nur 6 Theile Waſſer zur Auflöſung. In der Glühhitze verwandelt es ſich ohne Verkohlung in kohlenſaures Kali. Es beſteht aus

		F. C. Vogel	Bérard
1 Äq. $\dot{K}l$	= 589,916	31,44	34,2
2 „ $\underline{\ddot{C}}$	= 905,750	55,93	65,8
1 „ $\underline{\dot{H}}$	= 112,479	12,63	—
	1608,145	100,00	100,0

14. Überoxalſaures Kali. Dieſes Salz bildet ſich aus dem Sauerkleeſalze, wenn man es mit Oxalſäure oder auch mit Schwefelſäure oder Salzſäure vermiſcht, welche dem Oxalate einen Antheil Kali zu entziehen vermag, und zur Kryſtalliſation abdampft. Es ſoll auch bisweilen ſchon im Sauerklee gebildet vorkommen, iſt ſchwerer auflöslich, kryſtalliſirt in Nadeln und beſteht nach Bérard aus 18,95 Kali 72,05 Säure und 9,00 Waſſer.

15. **Weinſteinſaures Kali** (neutrales Kalitartarat, Tartarus tartarisatus). Die Weinſteinſäure bildet, wie die Oxalſäure, mit Kali ein neutrales und ein ſaures Salz, welches letztere in der Natur vorkömmt, und unter dem Namen Weinſtein allgemein bekannt iſt. Wenn man dem Weinſtein die überſchüßige Säure, z. B. durch kohlenſauren Kalk entzieht, ſo daß ein unauflösliches Tartarat gebildet wird, ſo bleibt das neutrale weinſteinſaure Kali in der Auflöſung; man kann es auch erhalten durch Neutraliſation des Weinſteins mit kohlenſaurem Kali, und durch Abdampfen der völlig neutralen klar filtrirten Flüſſigkeit. Dieſes Salz kryſtalliſirt aus einer ſehr conc. Auflöſung in der Kälte bisweilen in rechtwinklichen, vierſeitigen mit 2 Flächen zugeſchärften Prismen, da es aber etwas ſchwierig iſt dieſe Kryſtalle zu erhalten, ſo dampft man das Salz gewöhnlich bei gelinder Wärme bis zur Trockne ab. So zubereitet ſtellt es eine weiße, glanzloſe bröckliche Maſſe dar, welche an der Luft gerne feucht wird, ohne jedoch zu zerfließen. Es hat einen ſalzigen Geſchmack, iſt in 3 Theilen kalten Waſſers vollkommen auflöslich, vom kochenden Waſſer bedarf es noch weniger; auch vom kochenden Weingeiſte wird es etwas aufgelöſt. Faſt alle Säuren ſind im Stande dem weinſteinſauren Kali die Hälfte der Baſis zu entziehen und es in ein ſaures Tartarat (Weinſtein) zu verwandeln.

Das einfache **weinſteinſaure Kali** beſteht aus

		Berzelius.
1 Aq. Kl	= 589,916 . .	41,31
1 „ Weinſteinſäure	= 836,945 . .	58,69
	1426,861	100,00

16. **Doppelweinſteinſaures Kali** (ſaures Kalitartarat, Weinſtein, Tartarus, Cremor tartari, Crystalli tartari). Dieſes ſäuerliche Salz macht einen Beſtandtheil des Traubenſaftes aus, woraus es ſich bei der weini-

gen Gährung des Moſtes mit Färbeſtoff und weinſteinſaurem Kalke verunreiniget als eine ſalzige Kruſte in den Fäßern abſcheidet. Dieſer rohe Weinſtein wird im Großen gereiniget (raffinirt) und als gereinigter oder kryſtalliſirter Weinſtein in dem Handel gebracht. Gewöhnlich erhält man verworrne kryſtalliſirte, weiße durchſcheinende Maſſen. Bei langſamer Kryſtalliſation ſchießt der Weinſtein in kurzen 4 oder 6 ſeitigen Prismen an. Dieſes Salz iſt luftbeſtändig, ſchmeckt ſäuerlich, und löſt ſich im Waſſer ſehr ſchwierig, ſo daß man bei mittlerer Temperatur wenigſtens 95 bis 100 Theile Waſſer bedarf um 1 Theil Weinſtein aufzulöſen; vom kochenden Waſſer aber braucht man nur 15 bis 16 Theile; beim Erkalten fällt der größte Theil des Aufgelöſten wieder heraus. In Alkohol iſt der Weinſtein völlig unauflöslich. Beim Erhitzen bläht er ſich auf und verkohlt ſich unter Entwicklung von brenzlichem Öl und Pyroweinſteinſäure; und im Rückſtande bleibt kohlenſaures Kali mit Kohle vermengt.

Der Weinſtein beſteht aus

				Berzelius
1 Äq.	Kali	=	589,916	24,80
2 „	Weinſteinſäure	=	1673,890	70,45
1 „	Waſſer	=	112,479	4,75
			2376,285	100,00

17. Weinſteinſaures Kali mit Ammoniak (Ammoniakweinſtein, Tartarus ammoniatus, Auflöslicher Weinſtein, Tartarus solubilis). Wenn der Weinſtein mit Ammoniak neutraliſirt und behutſam abgedampft wird, ſo kryſtalliſirt dieſes Salz in breitgedrückten, 4ſeitigen Prismen, es iſt luftbeſtändig, etwas ſtechend von Geſchmack, und in 2 bis 3 Theilen Waſſer leicht auflöslich. Bei der Temperatur des ſiedenden Waſſers wird es zum Theil zerſetzt, indem ſich Ammoniak verflüchtiget. Auch in trockner

warmer Luft verwittert es leicht und verliert einen Theil Ammoniak.

18. **Weinſteinſaures Kali mit Natron** (Natron-Weinſtein, Tartarus natronatus, Seignettſalz, Sal Seignetti). Dieſes durch Neutraliſation des Weinſteins mit Natron dargeſtellte Salz kryſtalliſirt in anſehnlichen waſſerklaren 4 oder 8 ſeitigen Prismen mit geraden Endflächen, es iſt luftbeſtändig, ziemlich reinſalzig von Geſchmack, in 2 bis 3 Theilen Waſſers bei mittlerer Temperatur und in noch weniger ſiedenden Waſſers auflöslich. Es beſteht nach **Berzelius** aus 22,26 Kali, 14,75 Natron, und 62,99 Weinſteinſäure.

19. **Boraxweinſtein** (Tartarus boraxatus, Cremor tartari solubilis). Die Schwerauflöslichkeit des Weinſteins veranlaßte in frühern Zeiten verſchiedene Verſuche, um dieſes in mediciniſcher Hinſicht äußerſt ſchätzbare Salz leichter auflöslich zu machen. So fand **Le Febure** daß der Weinſtein mit Borax gemengt ſehr leicht auflöslich wird. Es zeigte ſich ferner, daß auch die Boraxſäure die Eigenſchaft beſitzt, den Weinſtein leicht auflöslich zu machen, daher wurden dieſe Verbindungen in die Medicin eingeführt. Nach deutſchen Pharmacopöen wird der Boraxweinſtein gewöhnlich aus 3 Theilen gepulverten Weinſtein und 1 Theil Borax, die man zuſammen in Waſſer auflöſt und zur Trockne abdampft, bereitet. Dieſes Doppelſalz erſcheint als eine nicht kryſtalliſirte, gelblich-weiße glänzende durchſcheinende gummiähnliche Salzmaſſe, welche an der Luft leicht feucht wird, einen ſäuerlich-ſalzigen Geſchmack beſitzt, und das Lakmus röthet wie Weinſtein, in 1 bis 2 Theilen Waſſer bei mittlerer Temperatur und in 1/2 Theil kochenden Waſſers auflöslich iſt.

In Frankreich wird der Boraxweinſtein mit Boraxſäure bereitet; das beſte Verhältniß dazu iſt 1 Theil Boraxſäure auf 4 Theile Weinſtein. Beide Pulver werden zuſammengemengt, und in kochendem Waſſer aufgelöſt; die So-

lution wird durchgeſeiht und bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft. Dieſer Boraxweinſtein, welcher kein Natrum enthält, ſtellt ein weißes trocknes Pulver von einem ſäuerlich-ſalzigen Geſchmacke dar und iſt ſchon in ſeinem gleichen Gewichte Waſſer bei mittlerer Temperatur auflöslich; vom heißen Waſſer bedarf derſelbe noch weniger. In Alkohol iſt aber dieſes Salz unauflöslich.

Man hat verſchiedene Meinungen über die Bildung und Zuſammenſetzung des Boraxweinſteins aufgeſtellt, allein es läßt ſich darüber nichts weiter ſagen, als daß die Boraxſäure die Eigenſchaft beſitzt, mit ſtärkern Säuren und ihren ſauern Salzen ſolche Verbindungen einzugehen, daß ihre Eigenſchaften bedeutend abgeändert werden. Ein Austauſch der Beſtandtheile läßt ſich mit Grund nicht annehmen.

20. Eſſigſaures Kali (Geblätterte Weinſteinerde, Terra foliata tartari). Dieſes Salz erhält man am beſten durch Sättigung der Eſſigſäure mit kohlenſaurem Kali, und Abdampfen bis zur Trockne. Es läßt ſich aber auch nach den Geſetzen der doppelten Wahlverwandtſchaft mittelſt eſſigſaurem Blei (Bleizucker) entweder aus kohlenſaurem Kali oder aus ſchwefelſaurem Kali bereiten. Es verſteht ſich, daß man in dieſem Falle die von dem Bleiniederſchlage abfiltrirte Flüſſigkeit mit Schwefelwaſſerſtoff von allem Bleigehalte reinigen muß, bevor man ſie gänzlich abdampft.

Dieſes bei gelindem Feuer bis zur ſtaubigen Trockne abgedampfte Salz muß noch warm in Flaſchen gefüllt werden, die ſogleich luftdicht zu verſchließen ſind, weil es begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, und ſchnell wieder zu einer dicklichen Flüſſigkeit zerfließt. So aufbewahrt ſtellt es eine weiße, blätterige oder bröckliche vollkommen neutrale Salzmaſſe dar, welche einen eigenthümlichen eſſigähnlichen Geruch und einen erwärmend ſalzigen Geſchmack beſitzt. Es iſt in weniger als ſeinem gleichen Gewichte Waſ-

ſer und in 4 Theilen Alkohol vollkommen auflöslich. Beim langſamen Abdampfen einer concentrirten Auflöſung bildet das eſſigſaure Kali eine weiße Salzkruſte auf der Oberfläche der Flüſſigkeit, welche man ſtets auf die Seite ſchieben muß um das Verdampfen des Waſſers zu befördern. Nur ſchwierig läßt ſich dieſes Salz in breitgedrückten Prismen oder Nadeln kryſtalliniſch erhalten. In der Glühhitze verflüchtiget ſich zuerſt ein Theil Eſſigſäure aus der geſchmolzenen Salzmaſſe und zuletzt bleibt kohlenhaltiges kohlenſaures Kali im Rückſtande.

Das eſſigſaure Kali beſteht aus

			Nach Berzelius.
1 Äq. Kali	= 589,916	. . .	47,92
1 „ Eſſigſäure	= 643,187	. . .	52,08
	1233,103	. . .	100,00

21. Citronenſaures Kali. Es kryſtalliſirt ſchwierig, zerfließt ſehr bald an der Luft, und beſteht nach Vauquelin aus 44,45 Kali und 55,55 Citronenſäure.

22. Kyanſaures Kali. Nach Wöhler erhält man dieſes Salz am vortheilhafteſten dadurch, daß man ein feingepulvertes Gemenge von gleichen Theilen Kaliumeiſenkyanid (eiſenblauſaurem Kali) und Braunſtein ſchwach glüht, wobei ſich der Sauerſtoff vom Braunſtein ſowohl mit dem Kalium als auch mit dem Kyanogen und Eiſen verbindet. Wenn man hierauf die geglühte Maſſe mit Alkohol von etwa 86 Procent auskocht, ſo löſt ſich das kyanſaure Kali auf und das Eiſenoxyd bleibt im Rückſtande. Beim Erkalten kryſtalliſirt das Salz in weißen Blättchen ähnlich dem chlorſauren Kali; es iſt luftbeſtändig, hat einen ſalpeterähnlichen Geſchmack; löſt ſich im Waſſer leicht, ſchwieriger im Alkohol; ſchmilzt beim Erhitzen ohne ſich zu zerſetzen; wenn man aber zu dem ſchmelzenden Salze Waſſer tröpfelt, ſo wird es zerſetzt, und es entwickelt ſich daraus Ammoniak. Daſſelbe iſt auch der Fall, wenn die wäſſerige Auflöſung

des kyanſauren Kali zum Kochen erhitzt wird; in der Flüſſigkeit findet man dann kohlenſaures Kali. Verdünnte Säuren entwickeln aus dem kyanſauren Kali, Kyanſäure und Kohlenſäure; concentrirte Säuren zerſetzen auch die Kyanſäure. Der Kaligehalt beträgt in dem gedachten Salze ungefähr 58 Procent.

23. Öl- und talgſaures Kali (Kaliſeife). Mit vegetabiliſchem und thieriſchem Fette bildet das Kali nur ſchmierige Seifen, welche zwar in Fabriken Anwendung finden, keineswegs aber für den Handel geeignet ſind. Eine mit Schweinfett bereitete Kaliſeife fand Chevreul zuſammengeſetzt aus

	a) gut ausgepreßt	b) ſtärker ausgepreßt
Kali	14,9	15,85
Fettſäuren	66,1	72,40
Waſſer	19,0	11,75
	100,0	100,00

24. Harzſaures Kali. Die Harze löſen ſich in der Regel leicht in kochender ätzender Kalilauge ohne dabei eine Zerſetzung zu erleiden, und bilden damit beim Abdampfen ſeifenartige Maſſen, welche in Alkohol auch zum Theil in Äther auflöslich ſind. Durch ſtärkere Säuren wird das Harz aus dieſen Verbindungen niedergeſchlagen. Eine ähnliche Verbindung geht auch das Wachs mit dem Kali ein.

§. 190.

Kalium-Schwefel-Selen- und Phosphorverbindungen.

1. Einfaches Schwefelkalium (Einfaches Kaliumthionid, hydrothionſaures Kali, ſchwefelwaſſerſtoffſaures Kali). Wenn man einfaches, ſchwefelſaures Kali mit dem achten Theile Kohlenpulver (Kienruß) mengt und in einem bedeckten Tiegel einer ſtarken Rothglühhitze aus-

ſetzt, ſo verbindet ſich aller Sauerſtoff mit der Kohle und entweicht als Kohlenoxydgas, während der Schwefel mit Kalium verbunden zurück bleibt. Daſſelbe erfolgt auch, wenn man das ſchwefelſaure Kali, ohne es mit Kohlenpulver innig zu mengen, in einem Kohlentiegel einer ſtarken Glühhitze ausſetzt. (Berthier.) Dieſelbe Verbindung erhält man im völlig reinen Zuſtande, wenn man 71 Theile Kalium mit 29 Theilen trockenem Schwefel zuſammenbringt, und in einer Glasröhre erwärmt. Auch bildet ſich Schwefelkalium, wenn ſchwefelſaures Kali in der Glühhitze mit Waſſerſtoffgas in Berührung kömmt, weil in dieſem Falle der Sauerſtoff des Salzes zur Waſſerbildung verwandet wird.

Wenn man ätzendes oder kohlenſaures Kali mit Schwefel mengt, und in der Glühhitze ſchmilzt, ſo bildet ſich zwar ebenfalls Schwefelkalium, jedoch mit ſchwefelſaurem und hyperſchwefelichtſauren Kali vermiſcht, weil ſich der Sauerſtoff desjenigen Antheils Kali, welches zu Schwefelkalium wird, mit einem Antheil Schwefel verbindet, welcher den unzerſetzt gebliebenen Antheil Kali ſättiget.

Das reine waſſerfreie Schwefelkalium erſcheint als eine dunkelgraue, oder röthliche ſchmelzbare Maſſe, welche in Waſſer und Alkohol leicht auflöslich iſt, alkaliſch reagirt, einen ſcharfen Geſchmack beſitzt, und aus der Luft begierig Waſſer und Sauerſtoff anzieht, und beſteht aus

1 Äq. Kl	= 489,916	. . .	71,01
1 „ S	= 201,165	. . .	28,99
	691,081		100,00

Einige Chemiker glauben, daß bei der Auflöſung des Schwefelkaliums in Waſſer durch Waſſerzerlegung hydrothionſaures Kali gebildet werde, weil, wenn man eine Säure dazugießt, der Schwefel als Schwefelwaſſerſtoff entwickelt wird. Allein es ſcheint naturgemäßer zu ſeyn, die Verbindung durchaus als Schwefelkalium zu denken, und anzunehmen, daß erſt durch Einwirkung einer Sauerſtoffſäure

Waſſerzerlegung und Schwefelwaſſerſtoff Bildung erfolge, weil die Affinität der zugeſetzten Säure zu Kali, und die des Schwefels zu Waſſerſtoff zugleich wirken. Setzt man hingegen eine Waſſerſtoffſäure, z. B. Salzſäure hinzu, ſo giebt dieſe ihren Waſſerſtoff an den Schwefel ab, während der Salzbilder (das Chlor) mit Kalium zu einem Haloidſalze zuſammen tritt.

Das Schwefelkalium verbindet ſich übrigens ſehr gerne mit verſchiedenen elektronegativen Schwefelmetallen, z. B. mit Schwefelarſenik, Schwefelantimon, Schwefelmolybdän u. ſ. w. und bildet damit zuſammengeſetzte Schwefelverbindungen, welche nach der Analogie der Sauerſtoffſalze gebildet zu ſeyn ſcheinen. Wenn man aber die Auflöſung des Schwefelkaliums mit einem ſauren Metallſalze vermiſcht, ſo entſteht ein Schwefelmetall, welches unauflöslich niederfällt, und in der Auflöſung bleibt ein Kaliſalz.

Vom Schwefelwaſſerſtoffgas abſorbirt das Kalium eine bedeutende Menge unter Feuerentwicklung, wenn man es darin erhitzt, und es wird dabei nur die Hälfte des im Gaſe enthaltenen Waſſerſtoffes gasförmig ausgeſchieden, (Gay-Luſsac und Thenard), ſo daß eine Verbindung von Kalium, Schwefel und Waſſerſtoff zurück bleibt.

2. Doppel-Schwefelkalium. Wenn man, ſtatt einfachem, ſaures ſchwefelſaures Kali mit Kohlenpulver oder in einem Kohlentiegel bei abgehaltener Luft ſchmilzt, oder wenn man 1 Äq. Kalium mit 2 Äq. Schwefel erhitzt, ſo erhält man eine röthlichgelbe Maſſe, welche ſich auf eine ähnliche Weiſe verhält, wie das einfache Schwefelkalium, jedoch mit Waſſer eine gelbe Auflöſung, und mit Säuren nicht bloß Schwefelwaſſerſtoff entwickelt, ſondern auch Schwefel (Lac sulphuris) fallen läßt.

3. Übergeſchwefeltes Kalium (Schwefelleber, (Hepar sulfuris). Das einfache Schwefelkalium iſt

fähig, nicht bloß noch ein Äquivalent, ſondern ſelbſt zwei, drei, bis vier Äquivalente Schwefel aufzunehmen, und damit gelbe und leberbraune leicht ſchmelzbare und in Waſſer und Weingeiſt auflösliche Verbindungen zu bilden, welche einen erwärmenden, ſpecifiſchen (ſogenannten hepatiſchen) Geſchmack beſitzen, aus der Luft ſehr begierig Waſſer und Sauerſtoff anziehen, gelbe Solutionen bilden, woraus Säuren ebenfalls nicht bloß Schwefelwaſſerſtoffgas entwickeln, ſondern zugleich eine bedeutendere Menge Schwefel als Lac sulphuris niederſchlagen.

Gewöhnlich werden dieſe Verbindungsſtufen des Kaliums mit Überſchuß an Schwefel dadurch erzeugt, daß man einfaches oder doppelt geſchwefeltes Kalium mit der Hälfte ſeines Gewichts Schwefel zuſammen ſchmilzt, oder daß man in die kochende Auflöſung des Schwefelkaliums ſo viel Schwefel einträgt, als ſich aufzulöſen vermag; oder auch dadurch, daß man 4 Theile kohlenſaures Kali mit 3 Theilen Schwefel (oder nach Vauquelin 5 Theile kohlenſaures Kali mit 4 Theilen Schwefel) zuſammen mengt, dann in einem bedeckten Tiegel ſchmilzt, die geſchmolzene Maſſe ausgießt, nach dem Erſtarren ſogleich zu gröblichem Pulver zerſtößt, und ſogleich in luftdicht verſchloßenen Gefäßen aufbewahrt.

Die auf ſolche Weiſe bereitete Schwefelleber enthält nebſt dem übergeſchwefelten Kalium einen beträchtlichen Antheil ſchwefelſaures und hypoſchwefelichtſaures Kali, und muß in Waſſer, auch im Weingeiſte zu einer gelben Flüſſigkeit auflöslich ſeyn. Wenn man die Solution mit Metallſalzen vermiſcht, ſo fallen Schwefelmetalle mit Schwefel im Überſchuße, oder ein inniges Gemenge von Schwefelmetallen und Schwefelmilch nieder.

4. Selenkalium. Mit dem Selen verbindet ſich das Kalium auf ähnliche Weiſe und es bildet damit analoge Verbindungsſtufen, wie mit dem Schwefel. Das Se-

lenkalium iſt grau oder ſchwarzbraun, von kryſtalliniſchem Bruche, ſchmelzbar, von einem ſchwefelleberähnlichen Geruche und Geſchmacke, und im Waſſer auflöslich; auch zieht es, wie das Schwefelkalium, aus der Luft Waſſer und Sauerſtoff an.

5. Phosphorkalium. Wenn man Kalium in einem mit Azotgas oder Waſſerſtoffgas gefülltem Gefäße mit Phosphor zuſammen gelinde erwärmt, ſo erfolgt ein Erglühen und beide Stoffe vereinigen ſich zu einem kupferfarbigen metalliſch glänzenden Phosphorkalium, welches kryſtalliniſches Gefüge hat, und leicht ſchmelzbar iſt (Roſe); bei Überſchuß an Phosphor beſitzt die Maſſe eine dunkelbraune Farbe. Das Kalium entzieht auch dem Phosphorwaſſerſtoffgaſe in der Hitze den Phosphor (Gay-Luſsac u. Thénard). Dieſe Verbindung, an der Luft erhitzt, verbrennt ſehr leicht und verwandelt ſich in phosphorſaures Kali. Sie zerſetzt auch das Waſſer ungemein raſch und mit einer Art von Exploſion, indem ſich hypophosphorichtſaures Kali und Phosphorwaſſerſtoffgas erzeugen.

§. 191.

Natrium, Natronium, Natronmetall, Sodium. ($Na = 290{,}897$).

Geſchichte und Vorkommen. Das Natrium, welches in jeder Beziehung die größte Ähnlichkeit mit dem Kalium hat, kömmt hauptſächlich mit Chlor verbunden als Natriumchlorid (Kochſalz, Steinſalz, Meerſalz) in ungeheurer Menge auf unſerer Erde vor. Auch im oxydirten Zuſtande an Schwefelſäure, Boraxſäure, Kohlenſäure und Kieſelerde gebunden, kömmt es in bedeutender Menge im Mineralreiche vor, nämlich in Mineralwäſſern und Salzſoolen als Glauberſalz, Borax und Soda; dann in verſchiedenen erdigen Mineralien, z. B. im Natrolith, Sodalith, Sauſſürit, Schabaſit, Analcim, Laſurſtein, Kryolith, Zeolith, Thom-

ſonit, Eudiolit, Albit, Labrador, Hauye u. ſ. w. Auch im Pflanzenreiche, vorzüglich in Strandgewächſen findet es ſich; endlich enthalten die thieriſchen Säfte mehrere ſalzige Natriumverbindungen.

Darſtellung. Um das **Natrium** aus dem ätzenden Natron darzuſtellen, verfährt man wie bei der Darſtellung des Kaliums. (§. 186.)

Eigenſchaften. Es iſt zinnweiß, metalliſch glänzend, weich, dehnbar, leicht ſchmelzbar, in der Glühhitze flüchtig, wie Kalium, das ſpec. Gewicht deſſelben iſt nach Gay-Lussac u. Thénard 0,972, mithin iſt es ſchwerer, als das Kalium; auch iſt es etwas weniger brennbar, als dieſes.

§. 192.

Natriumoxyd, Natron, Natrum, Soda, Soude ($\dot{Na}$ = 390,897).

Darſtellung. Das Natrium verbindet ſich ebenfalls in drei verſchiedenen Verhältnißen mit Sauerſtoff, wie das Kalium, nämlich zu Suboxyd, zu Oxyd, und endlich zu Hyperoxyd; wovon eigentlich nur das Oxyd, welches aus 1 Äq. Na und 1 Äq. O beſteht, praktiſches Intereſſe hat. Da es in Ungarn und einigen andern Ländern aus dem Boden vertrockneter Seen als kohlenſaures Salz von ſelbſt auswittert, und überhaupt im Mineralreiche weit häufiger vorkömmt, als in der organiſchen Natur, ſo wurde es ſonſt auch **Mineralalkali**, oder **mineraliſches Laugenſalz** genannt. Der gewöhnlichſte Name iſt aber gegenwärtig **Natron**. Es wird im reinen waſſerfreien Zuſtande durch Verbrennung des Natriums in Sauerſtoffgas im Zuſtande eines Hydrats aber gewöhnlich aus kohlenſaurem Natron mittelſt Kalk durch daſſelbe Verfahren dargeſtellt, wie das Kali. (§. 187.)

Eigenſchaften. 1) Im **waſſerfreien** Zuſtande erſcheint das Natron als eine hellgraue Maſſe, welche weni-

ger raſch Waſſer aus der Luft anzieht als das Kali, erſt in ſtarker Rothglühhitze ſchmilzt, und in der Weißglühhitze weniger flüchtig iſt, als das Kali.

2. Das geſchmolzene Natronhydrat iſt weiß, undurchſichtig, ſpröde, von faſerigem Gefüge und von einem ähnlichen ſpec. Gewicht, wie das Kali. Es ſchmilzt ſchon unter der Rothglühhitze, und verflüchtiget ſich in der Weißglühhitze. Es ertheilt der Flamme des brennenden Kohlenwaſſerſtoffgaſes eine gelbe Farbe. Geruch und Geſchmack ſind beim Natron laugenhaft ätzend, wie beim Kali, doch ſcheint es die organiſchen Gebilde weniger ſchnell aufzulöſen, auch beſitzt es zu den elektronegativen Elementen eine etwas ſchwächere Affinität als das Kali.

3. Kryſtalliſirtes Natronhydrat kann man auf ähnliche Weiſe erhalten wie das kryſtalliſirte Kalihydrat; es erſcheint gewöhnlich als vierſeitige Tafeln, und zerfließt bei gelinder Wärme wieder im eigenen Kryſtalliſationswaſſer.

4. Ätzende Natronlauge wird eben ſo dargeſtellt und hat ähnliche Eigenſchaften, wie die ätzende Kalilauge.

Conſtitution. Das Natriumoxyd beſteht nach Berzelius aus

1 Äq. Na	= 290,897	. . . .	74,3383
1 „ O	= 100,000	. . . .	25,6617
	390,897		100,0000

Es verbindet ſich alſo mit einem gleichen Gewichte Sauerſtoff eine weit geringere Menge Natrium als Kalium. Das geſchmolzene Natronhydrat beſteſteht aus 1 Äq. Natron und 1 Äq. Waſſer.

§. 193.

Natronſalze.

So außerordentlich große Ähnlichkeit auch das Natrium mit dem Kalium hat, ſo unterſcheidet es ſich davon doch auffallend genug durch ſeine Verbindungen mit Salzbildern

und mit Säuren. Im Allgemeinen ſteht es dem Kalium an Verwandtſchaftskraft etwas nach, daher kann man aus Natronſalzen das Natron mittelſt Kali in Freiheit ſetzen, indem ſich Kaliſalze bilden. Die Natronſalze kryſtalliſiren in der Regel in größern durchſichtigern Kryſtallen mit mehr Kryſtalliſationswaſſer als die Kaliſalze; daher haben auch mehrere derſelben Neigung in trockner Luft zu verwittern, d. h. ihr Kryſtallwaſſer zu verlieren; während alſo z. B. das einfache kohlenſaure Kali und das eſſigſaure Kali äußerſt ſchwierig kryſtalliſiren, und an der Luft ſehr bald feucht werden und zerfließen, kryſtalliſiren das kohlenſaure und eſſigſaure Natron ſehr leicht in anſehnlichen Prismen oder Pyramiden, welche an der Luft verwittern. Der große Gehalt an Kryſtallwaſſer, welches oft über die Hälfte des Gewichts der Kryſtalle ausmacht, iſt zum Theil auch Urſache, daß die Natronſalze leichter ſchmelzbar und im Waſſer leichter auflöslich ſind, als die Kaliſalze; während alſo das Kali mit Weinſteinſäure ein ſaures im Waſſer ſchwer auflösliches Salz bildet, welches bei ſeinem Entſtehen gewöhnlich als kryſtalliniſches Pulver niederfällt, kann man die Natronlauge oder ein Natronſalz in eine ſtarke Auflöſung der Weinſteinſäure tröpfeln, ohne daß ein Niederſchlag entſteht; während das Kali und die leicht auflöslichen Kaliſalze mit ſaurer ſchwefelſaurer Alaunerde, ſo wie auch mit einer Auflöſung vom Platinchlorid Niederſchläge erzeugen, wegen der Schwerauflöslichkeit der entſtandenen Trippelſalze, bewirkt das Natron keine Trübung. Übrigens ſind die Natronſalze meiſtens neutral und zum Theil von einem angenehmern ſalzigen Geſchmacke als die Kaliſalze. Das Natron hat weniger Neigung mit Schwefelſäure, Weinſteinſäure, Oxalſäure u. ſ. w. ſaure leicht kryſtalliſirbare Salze zu bilden, wie das Kali.

Unter den Natrium-Haloidſalzen ſind folgende vorzüglich bemerkenswerth:

1. Natriumchlorid (Chlornatrium, ſalzſaures Natron, hydrochlorſaures Natron, Kochſalz, gemeines Salz, Meerſalz, Steinſalz). Es wird in Salinen aus dem Steinſalze, und aus Salzſoolen, ſo wie auch aus dem Meerwaſſer im großen gewonnen. Durch wiederholtes Auflöſen, und langſames Abdampfen der filtrirten Solution kann man es leicht rein darſtellen. Es kryſtalliſirt in Würfeln, welche ſich gerne pyramidenförmig aneinander reihen; bisweilen verlängern ſich die Würfel auch zu vierſeitigen Prismen; es iſt weiß, durchſcheinend luftbeſtändig, von 2,120 bis 2,170 ſpec. Gewicht und von einem reinſalzigen Geſchmacke. In 3 Theilen Waſſer iſt es ſowohl in der Wärme, als auch in der Kälte gleich leicht auflöslich, ja genau genommen braucht es nicht mehr als $2\frac{1}{7}$ Theile Waſſer zur Auflöſung. In abſolutem Alkohol iſt es unauflöslich, allein vom wäſſerigen Weinſteine wird es in ziemlicher Menge aufgelöſt. Wenn man das Kochſalz für ſich erhitzt, ſo verkniſtert es anfangs indem zuſammengewachſene Kryſtällchen zerſpringen und das dazwiſchen eingeſchloſſene Waſſer entweicht; in der Rothglühhitze ſchmilzt es, und beim Weißglühen läßt es ſich verdampfen und ſublimiren.

Es beſteht nach Berzelius aus

			Nach Ure
1 Äq.	Na =	290,897	39,98
1 „	Cl =	442,650	60,02
		733,547	100,00

oder nach Kirwan aus 53 Procent Natron und 47 Salzſäure.

2. Natriumjodid (Jodnatrium, hydrojodſaures Natron) ſcheint in einigen Fucus- und Ulva-Arten vorzukommen; kryſtalliſirt in platten, geſtreiften rhomboidaliſchen Prismen, enthält viel Kryſtallwaſſer, hat Neigung an der Luft zu zerfließen, und bedarf kaum ſein eigenes Gewicht

kalten Waſſers zur Auflöſung; wird auch vom Alkohol leicht aufgelöſt.

3. Natriumfluorid (Fluornatrium, Flußſaures Natron). Wenn man in einem ſilbernen oder bleiernen Apparate Flußſäure dampfförmig in Natronlauge leitet und die geſättigte Flüſſigkeit abdampft, ſo erhält man dieſes Salz in Octaedern oder Würfeln kryſtalliſirt, oder bei raſchem Abdampfen auch nur als eine Salzkruſte. Dieſes Salz bildet ſich auch durch Sättigung der wäſſerigen Flußſäure mit kohlenſaurem Natron. Iſt die Flußſäure kieſelhaltig, ſo ſchlägt ſich die Kieſelerde in aufgequollnen Flocken nieder, auch fällt das Natronfluorid leicht kieſelhaltig aus, wenn man nicht beſondere Sorgfalt darauf verwendet dieſes zu verhindern. Im reinen Zuſtande iſt dieſes Salz ungefärbt, klar, bisweilen opaliſirend, im Waſſer auflöslich, von einem ſcharfen Geſchmacke, und in ſtarker Glühhitze ſchmelzbar. Es beſteht aus 1 Äq. Fluor und 1 Äq. Natrium.

Wenn aber die Flüſſigkeit überſchüſſige Flußſäure enthält, ſo erhält man daraus beim Abdampfen und Abkühlen ein Salz, welches in rhomboidiſchen Kryſtallen anſchießt, einen ſcharfen, ſauern Geſchmack beſitzt, und nach Berzelius aus 1 Äq. Natriumfluorid, und 1 Äq. Flußſäure beſteht.

4. Natriumkyanid (Cyannatrium, hydrocyanſaures Natron, blauſaures Natron) wird auf dieſelbe Weiſe dargeſtellt, und verhält ſich eben ſo wie das Kaliumkyanid.

Unter den Sauerſtcffſalzen des Natrons wollen wir folgende hervorheben:

1. Kohlenſaures Natron (einfaches Natroncarbonat, baſiſches kohlenſaures Natron, mildes Mineralalkali, gereinigte Soda). Dieſes Salz wittert in ausgetrockneten Landſeen und Sümpfen in Ägypten, Perſien, China, Sibirien, Ungarn u. ſ. w. von ſelbſt aus, und wird durchs Auflöſen in heißem Waſſer und Kryſtalliſiren im Groſ-

ſen gereiniget. An den Küſten von Spanien, Portugal, Frankreich u. ſ. w. werden verſchiedene natronhaltige Strandgewächſe aus den Gattungen Salsola, Atriplex, Statix, Salicornia, Fucus u. ſ. w. eingeäſchert, um die zuſammengeſinterte halbgeſchmolzene Aſche, welche ein ſehr unreines, kohlenſaures Natron darſtellt, und unter verſchiedenen Namen als Spaniſche Soda, Barille, Salicor, Kelp, Varec, im Handel vorkömmt, auf kohlenſaures Natron zu benützen. Dieſes Salz wird auch in Fabriken aus ſchwefelſaurem Natron oder aus Kochſalz dargeſtellt. Das letztere muß aber ebenfalls zuerſt mittelſt Schwefelſäure in ein Sulfat verwandelt werden, um es mit Vortheil auf kohlenſaures Natron verarbeiten zu können. Man mengt 180 Theile verwittertes Glauberſalz, 180 Theile feingepulverte Kreide und 100 Theile Kohlenpulver untereinander, und erhitzt die Maſſe unter öfterm Umrühren mit einer eiſernen Krücke bis zum ſtarken Rothglühen und Schmelzen. Die Kohle bewirkt eine Reduction des Salzes in Schwefelnatrium, und der kohlenſaure Kalk bildet durch Austauſch der Beſtandtheile kohlenſaures Natron. Die geſchmolzene Maſſe wird in kochendem Waſſer aufgelöſt, und zur Kryſtalliſation befördert. Da aber gewöhnlich ein Theil Glauberſalz unzerſetzt bleibt und das gebildete Schwefelnatrium durch kohlenſauren Kalk ſelten vollſtändig zerſetzt wird, ſo iſt das aus Fabriken bezogene kohlenſaure Natron, ſtets mit ſchwefelſaurem Natron, auch wohl mit Schwefelnatrium verunreiniget. Um es zu reinigen muß man es in Waſſer auflöſen, mit etwas kohlenſaurem Baryt kochen um die Schwefelſäure abzuſcheiden, und hierauf neuerdings kryſtalliſiren. Im Kleinen läßt ſich das kohlenſaure Natron auch dadurch darſtellen, daß man 32 Theile ſchwefelſaures Natron in 64 Theilen kochenden Waſſers auflöſt und dazu 14 Theile reines, trocknes, kohlenſaures Kali miſcht, hierauf die Lauge durchſeiht und zur Kryſtalliſation abdampft. Zuerſt kryſtalliſirt ſchwefelſaures Kali, und zuletzt erhält

man kohlenſaures Natron in anſehnlichen Kryſtallen. Oder man kann 20 Theile Kochſalz und 13 Theile gereinigte trockne Pottaſche in kochendem Waſſer auflöſen, die Flüſſigkeit durchſeihen, und nach und nach abdampfen. Während dem Verdunſten des Waſſers kryſtalliſirt Kaliumchlorid, und zuletzt ſchießt beim Erkalten der conc. Lauge kohlenſaures Natron an. Um es von dem anhängenden Kaliumchlorid zu reinigen, läßt man die Kryſtalle in ihrem Kryſtallwaſſer zerfließen, worauf man die geſchmolzene Salzmaſſe von dem zurückbleibenden Salze abgießt; dann noch einmal in kochendem Waſſer auflöſet und zur Kryſtalliſation befördert.

Das kohlenſaure Natron kryſtalliſirt in großen vierſeitigen abgeſtumpften Pyramiden mit rhomboidaler Baſis, welche oft treppenförmig verwachſen ſind. Es iſt farblos, durchſcheinend, glasartig glänzend, von 1,359 ſpec. Gewicht; hat einen ſalzigalkaliſchen etwas milderen Geſchmack als das kohlenſaure Kali und alkaliſche Reaction. In trockner Luft verliert es bald Kryſtallwaſſer, wobei es ſich anfangs mit einem weißen Pulver beſchlägt, und zuletzt völlig zu Pulver zerfällt. Im kryſtalliſirten Zuſtande ſchmilzt das kohlenſaure Natron bei mäßigem Erhitzen im Kryſtallwaſſer bis dieſes verdampft iſt, worauf ein weißes Salz zurückbleibt, welches in der Glühhitze neuerdings im Fluß geräth. Bei mittlerer Temperatur braucht das kryſtalliſirte, kohlenſaure Natron nicht mehr als 2 Theile Waſſer, und vom kochenden Waſſer kaum ſein gleiches Gewicht zur Auflöſung. Es beſteht aus

		nach d'Arcet	Rose
1 Äq. $\dot{Na}$ =	390,897	20,35	24
1 „ $\ddot{C}$ =	276,437	16,04	15
10 „ $\dot{H}$ =	1124,790	63,61	61
	1792,124	100,00	100

Wenn dieſes Salz durchs Erhitzen in ſeinem Kryſtallwaſſer geſchmolzen und dann wieder erkaltet wird, ſo kry-

ſtalliſirt es in rechtwinklichen Prismen, welche auf 1 Äq. $\dot{Na}$ 1 Äq. $\ddot{C}$ nur 8 Äq. oder 57 Procent Waſſer enthalten.

Bisweilen erhält man auch 4ſeitige Tafeln, welche nach Haidinger nur 17,74 Procent Waſſer enthalten.

Wenn man das kohlenſaure Natron durch Verwittern und nachfolgendes Erhitzen völlig entwäſſert, ſo daß es bloß aus 1 Äq. $\dot{Na}$ und 1 Äq. $\ddot{C}$ beſteht, ſo enthält es nach

	Berzelius	Ure	Dalton	Kirwan
$\dot{Na}$	= 58,757	59,14	59,6	59,86
$\ddot{C}$	= 41,243	40,86	40,4	40,05
	100,000	100,00	100,0	99,91

2. Doppelkohlenſaures Natron (Natronbicarbonat, neutrales kohlenſaures Natron) wird auf dieſelbe Weiſe erhalten wie das doppelkohlenſaure Kali. Es kryſtalliſirt in geſchobenen vierſeitigen Tafeln meiſtens kruſtenartig verwachſen; hat einen ziemlich rein ſalzigen Geſchmack, reagirt auf Curcumä nicht alkaliſch, und fordert 13 Theile Waſſer zur Auflöſung. Es beſteht aus

		Rose	Bérard
1 Äq. $\dot{Na}$	= 390,897	. . 37	. . 29,85
2 „ $\ddot{C}$	= 552,874	. . 49	. . 49,95
2 „ $\underline{\dot{H}}$	= 224,958	. . 14	. . 20,20
	1168,729	100	100,00

In warmer Luft verlieren die Kryſtalle einen Antheil Kohlenſäure; daſſelbe erfolgt auch durch Behandlung mit heißem Waſſer, ſo daß ein Salz aus 2 Äq. $\dot{Na}$ mit 3 Äq. $\ddot{C}$ entſtehen kann. Ein ſolches zwiſchen dem einfachen und doppelkohlenſauren Natron mitten inne ſtehendes Salz findet ſich auch bei Feſſan und bei Mexico und iſt den Mineralogen unter dem Namen Throna bekannt; es beſitzt ein blätteriges, ſtrahliges Gefüge, ſchmeckt etwas alkaliſch, und beſteht nach Klaproth aus 37,0 $\dot{Na}$ 38,0 $\ddot{C}$ und 22,5 $\underline{\dot{H}}$ nebſt 2,5 ſchwefelſauren Natrons ($\dot{Na}\dddot{S}$) welches hier als zufällig vorhandener Nebenbeſtandtheil erſcheint.

3. Schwefelſaures Natron (Natronſulfat, Glauberſalz, Glaubers Wunderſalz, Sal mirabile Glauberi). Dieſes von Glauber in der Mitte des 17. Jahrhunderts als eigenthümlich erkannte und in den Arzneiſchatz eingeführte Salz findet ſich in vielen Salzſoolen und Mineralwäſſern, und wird durchs Abdampfen derſelben und durch Kryſtalliſation erhalten. Es wird auch häufig in chemiſchen Fabriken als Nebenprodukt erhalten, z. B. bei der Deſtillation der Salzſäure aus Kochſalz mittelſt Schwefelſäure, bei der Präcipitation der Magneſia aus Bitterſalz mittelſt kohlenſaurem Natron, bei der Umwandlung des ſchwefelſauren Ammoniaks in Salmiak mittelſt Kochſalz in Salmiakfabriken u. ſ. w.

Es kryſtalliſirt in anſehnlichen glasartig glänzenden, durchſichtigen rhomboidaliſchen Prismen, wovon häufig mehrere mit den Seitenflächen in ſich verwachſen ſind, daher ſie mehr als vierflächig und geſtreift erſcheinen. Die Prismen ſind gewöhnlich 6 flächig zugeſpitzt. Dieſes Salz hat einen bitterlich kühlendſalzigen Geſchmack uud iſt in Waſſer ſehr leicht auflöslich, ſo daß man immer 2 bis 3 Theile Glauberſalz in 1 Theil heißen Waſſers auflöſen kann. Nach Gay-Lussac löſen 100 kalten Waſſer (von 0°) 12,17 Theile Glauberſalz, und bei einer Temperatur von + 18°, 48 Theile, bei 25° Wärme 100 Theile oder das gleiche Gewicht und bei + 33° die größte Menge, nämlich 322 endbei 50°,4 nur mehr 262,35 Theile kryſtalliſirtes Glauberſalz; daher läßt es ſich durchs Abkühlen einer heiß bereiteten Auflöſung ſehr gut kryſtalliſiren. In trockner Luft und in der Hitze verhält es ſich wie das kohlenſaure Natron, es verliert nämlich ſein Kryſtallwaſſer, beſchlägt ſich anfangs weiß und zerfällt endlich gänzlich in ein blendend weißes Pulver; und wenn man das kryſtalliſirte Salz ſchnell bis zum Siedepuncte des Waſſers erhitzt, ſo ſchmilzt es im eigenen Kryſtallwaſſer, und bleibt dann, nachdem dieſes ver-

dunſtet iſt, als eine weiße Salzmaſſe zurück, welche in der Glühhitze neuerdings ins Schmelzen kömmt.

Das kryſtalliſirte ſchwefelſaure Natron beſteht aus

		nach Berzelius	Wenzel	Buchholz
1 Äq. $\dot{Na}$	= 390,897	19,24	19,5	20
1 „ $\dddot{S}$	= 501,165	24,76	24,3	23
10 „ $\dot{\underline{H}}$	= 1124,790	56,00	55,2	57
	2016,852	100,00	99,0	100

Es kann aber ſehr leicht einen größern oder geringern Antheil von ſeinem Waſſergehalte verlieren, und ſo auch in andern Geſtalten erſcheinen. So z. B. ſetzen ſich aus einer Glauberſalzauflöſung bei langſamem Verdunſten des Waſſers, vorzüglich bei erhöhter Temperatur, im Sommer, Salzrinden ab, welche aus vierſeitigen Tafeln oder Prismen beſtehen, viel härter und weniger ſchmelzbar ſind, als das gewöhnliche Glauberſalz, und auf 1 Äq. $\dot{Na}\dddot{S}$ nur 8 Äq. oder 50 Procent Waſſer enthalten. Das durchs Verwittern und nachfolgendes Erhitzen gänzlich entwäſſerte ſchwefelſaure Natron, welches bloß $\dot{Na}\dddot{S}$ iſt, enthält nach

	Berzelius	Longchamp	Kirwan	Wenzel
$\dot{Na}$ =	43,72	43,86	44	44,3
$\dddot{S}$ =	56,28	56,14	56	55,7
	100,00	100,00	100	100,0

4. Doppelſchwefelſaures Natron (ſaures ſchwefelſaures Natron). Man erhält es, durch Auflöſen des Glauberſalzes in verdünnter Schwefelſäure, Abdampfen und Erkalten, in langen vierſeitigen Prismen, mit ſchiefer Endfläche und ſaurem Geſchmacke. Dieſe Kryſtalle beſtehen nach Thomson aus 1 Äq. $\dot{Na}$, 2 Äq. $\dddot{S}$ und 4 Äq. $\dot{\underline{H}}$.

5. Schwefelichtſaures Natron. Es kryſtalliſirt in waſſerhellen, gedrückten 4 und 6ſeitigen Prismen mit 2 Flächen zugeſchärft, ſchmeckt erfriſchend ſalzig, hintennach ſchwefelicht, bläuet das geröthete Lakmuspapier und

enthält nach **Fourcroy** und **Vauquelin** 18,8 Natron, 31,2 ſchwefelichte Säure und 50 Waſſer.

6. **Phosphorſaures Natron** (Natronphosphat, Perlſalz, Sal mirabile perlatum). Dieſes ſeit der Mitte des 18ten Jahrhunderts bekannte Salz, welches einen Beſtandtheil des menſchlichen Harns und anderer thieriſchen Flüſſigkeiten ausmacht, und nun auch in der Medicin gebraucht wird, läßt ſich leicht darſtellen, wenn man Phosphorſäure (wozu auch die kalkhaltige aus Knochen bereitete genommen werden kann) mit kohlenſaurem Natron ſättiget, ſo daß die Flüſſigkeit etwas alkaliſch reagirt, und dann zur Kryſtalliſation befördert.

Es kryſtalliſirt in anſehnlichen rhomboidalen Prismen mit 4 auf die Seitenkanten aufgeſetzten Flächen zugeſpitzt, hat einen rein ſalzigen Geſchmack, beinahe wie Kochſalz, reagirt alkaliſch, verwittert an der Luft, löſt ſich in 4 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Waſſers und ſchmilzt beim Erhitzen ſehr leicht unter Verluſt des Kryſtallwaſſers zu einer durchſichtigen Maſſe. Es beſteht im rein kryſtalliſirtem Zuſtande aus

			nach Berzelius	Thénard
2 Äq.	Na	= 781,794	17,67	19
1 „	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}}$	= 892 310	20,33	15
24 „	$\dot{\underline{H}}$	= 2699,496	62,00	66
		4373,600	100,00	100

Das verwitterte und durchs Erhitzen völlig entwäſſerte phosphorſaure Natron enthält in 100 Theilen nach **Berzelius** 46,52 Na und 53,48 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ oder nach **Mitſcherlich** 47,37 Na und 52,63 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Wenn man das phosphorſaure Natron mit ſo viel überſchüſſiger Phosphorſäure verſetzt, daß das Gemiſch den ſalzſauren Baryt nicht mehr fällt, d. h. daß der phosphorſaure Baryt in der überſchüſſigen Säure auflöslich iſt, hierauf das Ganze zur dicklichen Conſiſtenz abdampft, und

in die Kälte ſtellt, ſo erhält man ſchuppige in Waſſer und Weingeiſt leicht auflösliche Kryſtalle, welche nach Mitſcherlich 26,24 Procent Kryſtallwaſſer, im waſſerfreien Zuſtande aber berechnet 30,218 Natron und 69,782 Procent Phosphorſäure enthalten. Es ſcheint dieß daſſelbe ſaure Salz zu ſeyn, welches in der Mutterlauge bleibt, wenn man eine völlig neutrale Auflöſung des phosphorſauren Natrons zur Kryſtalliſation abdampft; die erſten Kryſtalle reagiren alkaliſch, und die Mutterlauge iſt ſauer.

7. Phosphorſaures Natron-Ammoniak (Natron-Ammoniak-Phosphat, Phosphorſalz, Harnſalz, Sal essentiale urinae, Mikrokosmiſches Salz). Es bildet ſich, wenn man menſchlichen Harn in Fäulniß gehen läßt, und hierauf zur dicklichen Conſiſtenz abdampft; oder wenn man 5 Theile kryſtalliſirtes, phosphorſaures Natron und 2 Theile einfaches, phosphorſaures Ammoniak in Waſſer auflöſt, und zur Kryſtalliſation befördert. Wenn bei dem Abdampfen etwas Ammoniak ſich verflüchtiget, ſo muß es zuletzt wieder erſetzt werden. Am vortheilhafteſten wird es auf folgende Weiſe dargeſtellt: 6 Theile kryſtalliſirtes, phosphorſaures Natron läßt man im Kryſtallwaſſer zerfließen und verdünnt die Flüſſigkeit noch mit 2 Theilen Waſſer, worin 1 Theil Salmiak aufgelöſt iſt, und ſtellt das Ganze in die Kälte. Es kryſtalliſirt zuerſt phosphorſaures Natron-Ammoniak, und die davon abgegoßene Mutterlauge enthält beinahe nichts anderes mehr als Kochſalz. Die Kryſtalle des phosphorſauren Natron-Ammoniak ſind anſehnliche durchſichtige, vierſeitige Prismen oder Tafeln, welche in trockener, warmer Luft leicht einen Antheil Ammoniak und Waſſer verlieren und verwittern, ſie haben einen ſalzigen ſalmiackartigen Geſchmack, löſen ſich leicht im Waſſer, ſchmelzen in der Hitze, wobei das Ammoniak ſich verflüchtiget und ein ſaures, phosphorſaures Natron hinterläßt, welches die Eigenſchaft beſitzt, im glühenden Fluße verſchiedene

Metalloxyde aufzulöſen, weßhalb das phosphorſaure Natron-Ammoniak bei analytiſchen Proben als Flußmittel gebraucht wird. Es beſteht nach Mitſcherlich aus 48,71 Procent phosphorſ. Natron, 8,08 Ammoniak und 42,80 Waſſer; nach Fourcroy aus 19 Procent Ammon. 24 Natron, 32 Phosphorſäure und 25 Waſſer; aber nach Riffault aus 9,678 Ammon. 18,550 Natron, 45,740 Phosphorſäure und 26,032 Waſſer, ſo daß man glauben ſollte, es kryſtalliſire nicht immer in gleicher Conſtitution.

8. Salpeterſaures Natron, (Natronſalpeter, Rhomboidalſalpeter, Kubiſcher Salpeter) findet ſich als Mineral in Peru in ziemlich mächtigen Lagern, und läßt ſich entweder durch Neutraliſation der Salpeterſäure mit kohlenſaurem Natron oder auch auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft aus ſalpeterſaurem Kalk und ſchwefelſaurem Natron künſtlich erzeugen. Dieſes Salz kryſtalliſirt in Rhomboedern, deren Winkel mit denen des Kalkſpaths übereinſtimmen, hat ein ſpec. Gewicht von 2,096, ſchmeckt ſalpeterähnlich, etwas bitterlich, iſt bei mittlerer Temperatur in 3 Theilen Waſſer auflöslich, und fordert davon in der Siedhitze kaum ſein eigenes Gewicht zur Auflöſung. In der Hitze iſt es ſchmelzbar, und zu brennbaren Körpern verhält es ſich wie Kaliſalpeter. Das ſalpeterſaure Natron beſteht aus

			Richter.	Longchamp.
1 Äq.	$\dot{Na}$	= 390,897	37,9	36,75
1 „	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{N}}$	= 677,036	62,1	63,25
		1067,933	100,0	100,00

9. Chorſaures Natron. Wird wie das chlorſaure Kali (§. 189.) bereitet, iſt aber ſchwieriger von dem jederzeit zugleich entſtehenden Natriumchlorid zu reinigen.

weil es ſich eben ſo leicht in Waſſer auflöſt wie dieſes. Durch Anwendung des (waſſerhaltigen) Weingeiſtes, welcher das Kochſalz auflöſt, gelingt es indeſſen ziemlich leicht beide Salze von einander zu trennen. Das chlorſaure Natron kryſtalliſirt in 4ſeitigen Tafeln oder wenig geſchobenen Rhomboedern, es hat einen etwas ſtechenden friſchen Geſchmack und verhält ſich im Übrigen wie das chlorſaure Kali. Nach Chenevix enthält es 29,6 Natron 66,2 Chlorſäure und 4,2 Waſſer.

10. Jodſaures Natron. Wenn man Jod in ſtarker Natronlauge auflöſt, ſo bildet ſich Natriumjodid, welches in Waſſer äuſſerſt leicht auflöslich iſt, und der Sauerſtoff, welcher das dazu verwendete Natrium verläßt, wirft ſich auf einen Antheil Jod, welches damit und mit dem unzerſetzten Natron jodſaures Natron bildet. Es ſchlägt ſich in der Kälte körnig aus der Auflöſung nieder, oder bildet kleine büſchelförmig vereinigte Kryſtalle, und fodert bei mittlerer Temperatur 14 Theile Waſſer zur Auflöſung. In der Hitze und zu brennbaren Körpern ꝛc. verhält es ſich wie das jodſaure Kali. Mit einem Überſchuß von Natron bildet es ein baſiſches Salz, welches in ſechsſeitigen gerade abgeſtumpften Prismen, oder in ſeidenartig glänzenden Nadeln kryſtalliſirt, alkaliſch reagirt, leichter in Waſſer auflöslich iſt als das einfache Salz, viel Kryſtallwaſſer enthält, übrigens auf glühenden Kohlen ebenfalls verpufft.

11. Boraxſaures Natron (Borax). Dieſes Salz findet ſich in einigen vertrockneten Landſeen Aſiens, wird dort durchs Auslaugen und Kryſtalliſiren der Auflöſung als roher Borax (Tinkal) gewonnen, welcher, da derſelbe unrein und gefärbt iſt, in Boraxraffinerien noch einmal aufgelöſt, gereiniget und neuerdings kryſtalliſirt wird.

Auch ſättiget man jetzt die vulkaniſche Boraxſäure mit Natron und bringt das erhaltene Salz als Borax im Handel.

Der Borax kryſtalliſirt in anſehnlichen rechtwinklich vierſeitigen oder unregelmäßigen ſechs- und achtſeitigen Prismen, hat ein ſpec. Gewicht von 1,750, ſchmeckt und reagirt ſchwach alkaliſch, jedoch nicht ätzend, verwittert an der Luft nur oberflächlich, löſt ſich in 12 Theilen kalten und 2 bis 3 Theilen heißen Waſſers; ſchmilzt beim Erhitzen ſehr leicht und bläht ſich ſtark auf, wobei derſelbe ſein Kryſtallwaſſer verliert, und als eine weiße ſchwammige Maſſe zurückbleibt, welche bis zum Rothglühen erhitzt wieder zuſammen ſchmilzt, und zu einer ungefärbten durchſichtigen glaſigen Maſſe fließt.

Der kryſtalliſirte im Handel gewöhnlich vorkommende Borax beſteht aus

		nach Kirwan	Bergmann	Berzelius
1 Aq.	$\dot{Na}$ = 390,897	17	17	16,31
1 „	$\overset{\cdots}{\underline{Bo}}$ = 871,966	34	39	36,59
10 „	$\dot{H}$ = 1124,790	49	44	47,10
	2387,653	100	100	100,00

Seit einiger Zeit kömmt auch Borax im Handel vor, welcher in Octaedern kryſtalliſirt iſt, und auf 1 Äq. Natron und 1 Äq. Boraxſäure nur 5 Äq. (oder 30 Prozent) Waſſer enthält, was davon herrührt, daß er aus einer concentrirten Auflöſung ſchon in der Wärme anſchießt (Payen).

Der durchs glühende Schmelzen völlig entwäſſerte Borax (Boraxglas), beſteht aus

		nach Berzelius	Arfvedſon	Soubeiran
1 Äq.	$\dot{Na}$ = 390,897	30,827	30,8	32,416
1 „	$\overset{\cdots}{\underline{Bo}}$ = 871,966	69,173	69,2	67,584
	1262,863	100,000	100,0	100,000

Verſetzt man die Borax-Auflöſung mit ſo viel Boraxſäure, daß die Flüſſigkeit nicht mehr alkaliſch reagirt, ſo erhält man durchs Abdampfen und Abkühlen tafelförmige Kryſtalle, welche einen kühlenden ſalpeterähnlichen Geſchmack beſitzen, nicht alkaliſch reagiren, übrigens beim Erhitzen ebenfalls unter Aufſchäumen zu einem klaren Glas ſchmelzen.

12. Oxalſaures Natron (kleeſaures Natron). Durch Neutraliſation der Oxalſäure mit kohlenſaurem Natron erhält man ein in Waſſer etwas ſchwierig auflösliches Salz, welches aus kleinen körnigen Kryſtallen beſteht, einen ſchwachen Geſchmack beſitzt, und nach F. C. Vogel aus 45,23 Natron und 54,77 Säuren, nach Berard aber aus 41,08 Natron und 58,92 Säure beſteht.

Wenn man dieſes Salz mit überflüſſiger Oxalſäure verſetzt, oder wenn man Kochſalz und Oxalſäure zuſammen auflöſt, erhält man auch ein ſaures Oxalat, welches nach Berard aus 25,57 Natron, 72,80 Oxalſäure und 1,63 Waſſer beſteht.

13. Weinſteinſaures Natron. Das einfache (neutrale) Tartarat kryſtalliſirt in Prismen, die mit 2 Flächen zugeſchärft ſind, oder nadelförmig; es iſt in 5 Theilen kalten Waſſers und noch weit leichter im heißen Waſſer auflöslich und enthält nach Buchholz 26,8 Procent Natron, 56,3 Weinſteinſäure und 16,9 Waſſer.

Wird eine Auflöſung dieſes einfachen Natron-Tartarats mit noch einmal ſoviel Weinſteinſäure verſetzt als bereits darin enthalten iſt, und zur Kryſtalliſation befördert ſo kryſtalliſirt ein ſaures Salz (Doppeltartarat des Natrons) in ſechsſeitigen Prismen, welches in 9 bis 12 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Waſſers auflöslich iſt, einen ſauren Geſchmack beſitzt und nach Buchholz aus 17,5 Procent Natron, 67,4 Weinſteinſäure und 15,1 Waſſer beſteht.

14. Eſſigſaures Natron. Da das eſſigſaure Kali wegen ſeiner Zerfließlichkeit an der Luft ſchwierig aufzubewahren und nur in tropfbarflüſſiger Geſtalt angewendet werden kann, ſo hat man auch das eſſigſaure Natron in den Arzneiſchatz aufgenommen, und ehedem auch mit dem Namen Terra foliata mineralis oder crystallisata bezeichnet. Am zweckmäßigſten wird es bereitet durch Sättigung der Eſſigſäure mit kohlenſaurem Natron und Abdampfung zur Kryſtalliſation. Übrigens kann man es auch aus eſſigſaurem Blei und ſchwefelſaurem Natron, oder was noch beſſer iſt, aus eſſigſaurem Blei und kohlenſaurem Natron bereiten. Auf jedem Falle muß man die von dem Blei=Carbonat oder Sulfat abfiltrirte Flüſſigkeit durch hineingeleitetes Schwefelwaſſerſtoffgas von allem Bleigehalte befreien, und durch Kryſtalliſation reinigen.

Es kryſtalliſirt in langen geſtreiften Prismen, welche in anſehnlicher Größe beinahe wie Glauberſalz anſchießen, wenn die Lauge ſchwach alkaliſch reagirt, aber nur nadelförmig, wenn überſchüſſige Eſſigſäure vorhanden iſt; es hat einen ſtechendſalzigen weniger erwärmenden Geſchmack als eſſigſaures Kali, iſt ungefärbt, glasartig glänzend, durchſichtig, verliert in trockner Luft Kryſtallwaſſer und verwittert, jedoch weniger leicht als das kohlenſaure und ſchwefelſaure Natron. In 3 Theilen Waſſer iſt es bei mittlerer Temperatur auflöslich; auch vom Alkohol wird es aufgelöſt; Wenzel brauchte dazu 21 Theile kochenden Weingeiſtes. Beim Erhitzen ſchmilzt das eſſigſaure Natron zuerſt im Kryſtallwaſſer, dann trocknet es aus, und endlich zerſetzt es ſich in der Glühhitze, indem mit Kohle gemengtes kohlenſaures Natron zurückbleibt. Im kryſtalliſirten Zuſtande enthält das eſſigſaure Natron nach Berzelius 22,94 Proc. Natron, 36,95 Eſſigſäure und 40,11 Waſſer. Im waſſerfreien Zuſtande nach

	Wenzel	Gehlen	Berzelius
Natron	39,67 . .	37,93 . . .	38,311
Eſſigſäure	60,33 . .	62,07 . . .	61,689
	100,00	100,00	100,000

Es berechnet ſich alſo 1 Äq. Natron und 1 Äq. Eſſigſäure.

15. Oel- und talgſaures Natron. (Natronſeife). Mit vegetabiliſchem Oele und thieriſchen Fetten bildet das Natron feſte Seifen, welche zum techniſchen, ökonomiſchen und mediciniſchen Gebrauche den ſchmierigen Kaliſeifen vorgezogen, daher in eigenen Seifenſiedereien bereitet werden. Man unterſcheidet hauptſächlich

a) Oelſeife (vegetabiliſche Natronſeife), welche im ſüdlichen Europa, in Spanien und Italien mit gemeinem Olivenöl fabricirt wird, und daher unter dem Namen Spaniſche, oder Venetianiſche Seife bekannt iſt. Im Kleinen und zum mediciniſchen Gebrauche bereitet man ſie aus reiner Natronlauge und reinem Olivenöl (Provenceröl) oder Mandelöl. Es wird nämlich ätzende Natronlauge bis zu 1,350 ſpec. Gew. oder ſo weit abgedampft, daß 4 Gewichtstheile derſelben ein Volumen von 3 Gewichtstheilen Waſſer einnehmen, hierauf rührt man in einem zinnernen oder porzellänenen Gefäße in einen Theil dieſer Lauge 2 Theile Oel und erwärmt das Ganze unter öftern Umrühren ſo lange bis die Seife dick und völlig gleichartig geworden iſt. Sollte die Lauge zu ſchwach geweſen ſeyn, ſo daß ſie nicht alles Oel zu ſaponificiren vermag, ſo muß noch eine angemeſſene Menge Natronlauge zugeſetzt werden. Sobald die Maſſe dick zu werden anfängt, gießt man ſie in eine hölzerne mit Leinwand ausgeſchlagene Kapſel, und läßt ſie an warmer Luft völlig austrocknen. Dieſes iſt die ſogenannte mediciniſche Seife (Sapo medicatus). Sie iſt gelblichweiß, trocken, zieht an der Luft weder Feuchtig-

keit an, noch läßt ſie kohlenſaures Natron auswittern, ſie fühlt ſich weich, weder ſchmierig noch ätzend an, hat einen ſpecifiſchen Seifengeruch, der keineswegs widerlich ranzig ſeyn darf, und einen milden ſeifenartigen Geſchmack. Mit Waſſer bildet ſie eine trübe alkaliſch reagirende Auflöſung von ölſaurem Natron, worin nur eine verhaltnißmäßig geringe Menge margarin- und ſtearinſaures Natron ſchwebt. Vom Alkohol wird ſie vollkommen klar mit gelblicher Farbe aufgelöſt. (Seifengeiſt, Spiritus saponis.)

In der Hitze ſchmilzt die Oelſeife, ſie blähet ſich dann auf und zerſetzt ſich; bei raſchem Erhitzen brennt das ſich entwickelnde Kohlenwaſſerſtoffgas mit heller Flamme, und im Rückſtande bleibt kohlenſaures Natron. Die Ölſeife enthält, je nachdem ſie mehr oder weniger ausgetrocknet iſt, nach

	Thénard	Pelletier	Roard	Braconnot
Natron	4,6 . .	8,56 . .	6,13 .	10,24
Ölſäure nebſt etwas Margarin- u. Stearinſäure	50,2 . .	60,94 . .	41,58 .	68,40
Waſſer	45,2 . .	30,50 . .	52,92 .	21,36
	100,0 .	100,00 .	100,63 .	100,00

Die Seifenfabrikanten nehmen gewöhnlich rohe Soda, löſen ſie in Waſſer auf, machen ſie in hölzernen Kübeln mit gebranntem Kalke ätzend, dampfen ſie dann zur gehörigen Conſiſtenz (Meiſterlauge) ab, ſo daß ein Ey darauf ſchwimmt, und kochen ſie dann in einem kupfernen Keſſel, welcher oben mit einer gemauerten Einfaſſung umgeben iſt, mit einer angemeſſenen Menge Baumöl zur Seife. Auf 5 Theile Sode rechnet man gewöhnlich 6 Theile Öl. Bei Ermanglung von Sode nehmen die Seifenfabrikanten wohl auch Pottaſche oder Holzaſchenlauge, welche mit Kalk ätzend gemacht wird, kochen damit das Öl zur

Schmierſeife und verſetzen dieſe mit einer angemeſſenen Quantität Kochſalz, wodurch nach den Geſetzen der doppelten Wahlverwandtſchaft Natronſeife und Kaliumchlorid gebildet werden; letzteres bleibt nebſt Glycerin in der wäſſerigen Flüſſigkeit aufgelöſt, welche ſich von der Seife abſondert.

b) Talgſeife (animaliſche Natronſeife, gemeine Hausſeife, Sapo communis). Dieſe wird zwar von den Seifenſiedern gewöhnlich mit Holzaſchenlauge verfertiget, allein durch Zuſatz von Kochſalz zuletzt doch in eine Natronſeife umgebildet. Es wird nämlich Talg zuerſt geſchmolzen, dann mit ätzender Aſchenlauge zur Seife gekocht, hierauf miſcht man auf jedes Pfund Talg eine Hand voll Kochſalz hinzu, wobei Natronſeife gebildet wird, die ſich feinkörnig oder krieſig von der wäſſerigen Flüſſigkeit abſondert, worin nun hauptſächlich Kaliumchlorid nebſt Glycerin enthalten iſt. Nachdem die Seife zur gehörigen Reinheit und Conſiſtenz gekocht iſt, wird ſie in einem unten durchlöcherten Kaſten von der wäßrigen Flüſſigkeit (Fluß) völlig abgeſondert und getrocknet. Eine reine Talgſeife iſt ebenfalls gelblichweiß und trocken, ſie beſitzt einen eigenen Seifengeruch, welcher verſchieden von dem Geruche der Ölſeife iſt. An der Luft darf ſie keine Feuchtigkeit anziehen, im Gegentheil muß ſie nach und nach gänzlich austrocknen und einen zerreiblichen Zuſtand annehmen. Waſſer löſt von der Talgſeife nur einen Theil, nämlich ölſaures Natron auf. Der Hauptmaſſe nach beſteht dieſe Seife aus margarin- und ſtearinſaurem Natron, welches ſich in 4 bis 6 Theilen kochenden Alkohols gänzlich auflöſt, und beim Erkalten eine durchſcheinende opaliſirende, galertähnliche Maſſe (Opodeldock, transparente Seife) liefert, die in einer größern Menge Alkohols vollkommen auflöslich iſt. Häufig ſcheiden ſich beim Erkalten des Opodeldocks weiße Körner oder ſternförmig zuſammengehäufte Kryſtalle aus,

welche doppelmargarinſaures Natron vielleicht (auch ſtearinſaures Natron ſind, und nur davon herrühren, daß die Seife oder der Alkohol zu waſſerhaltig war, ſo daß ſich beim Erkalten der Auflöſung ein Theil des Aufgelöſten herauskryſtalliſirt, und nicht fähig iſt eine gleichartige Verbindung darzuſtellen. Mit völlig ausgetrockneter Seife und ſehr ſtarkem Alkohol erhält man gewöhnlich ein gleichartiges Opodeldock.

Wegen der geringen Affinität der Fettſäuren zu Salzbaſen werden die Seifen von faſt allen Säuren, von den ſauren, erdigen und metalliſchen Salzen, auch vom Gerbeſtoff und andern Pflanzenſtoffen, welche ſich den Säuren anreihen, und mit dem Natron der Seife Verbindungen einzugehen vermögen, zerſetzt; ja ſogar neutrale, alkaliſche Salze, z. B. Kochſalz, Glauberſalz, Salmiak ꝛc. bringen eine Coagulation von ausgeſchiedenem doppelmargarin- und ſtearinſaurem Natron hervor, wenn man ſie mit einer wäſſerigen Seifenſolution kocht, weil das zugeſetzte neutrale Salz in ein baſiſches verwandelt wird (Vauquelin).

16. Harzſaures Natron. Die Harze werden von der Natronlauge auf ähnliche Weiſe aufgelöſt wie von der Kalilauge.

§. 194.

Schwefelnatrium. Selennatrium. Phosphornatrium.

Dieſe Verbindungen werden auf gleiche Weiſe dargeſtellt, und beſitzen ähnliche Eigenſchaften wie die analogen Kaliumverbindungen (§. 190.)

§. 195.

Lithium, Lithionmetall (Li - 127,757).

Dieſes Metalloid wurde im oxydirten Zuſtande (als Lithion) im Jahre 1817 von Arfvedſon in Stockholm

in einem erdigen Mineral entdeckt, welches den Mineralogen unter dem Namen Petalith bekannt iſt; es enthält 5 Procent Lithion. Bald darauf fand man es noch in einigen andern erdigen Mineralien, jedoch immer nur in ſolchen, welche ziemlich ſelten ſind, nämlich im Spodumen zu 8 Procent, im Amblygonit zu 11 Procent, im Lepidolith zu 3,6 Procent, und in noch geringern Antheilen im Apyrit, und im Turmalin von Utön, auch in einigen vorzüglich böhmiſchen Mineralwäſſern, nämlich im Waſſer von Karlsbad, Franzensbrunnen und Marienbad (Berzelius), von Pyrmont (Brandes), und Hofgeismar (Wurzer). Da dieſes Alkali im Mineralreiche entdeckt worden iſt, ſo erhielt es den Namen Lithion (von λιθειον); das Radikal deſſelben nennen wir Lithium. Es läßt ſich äußerſt ſchwierig reduciren; indeſſen wird behauptet, daß es Humph. Davy im Jahre 1818 mittelſt eines ſehr kräftigen Voltaiſchen Apparats in einem dem Natrium ähnlichen Zuſtande dargeſtellt, und daß es auch Brand in London auf demſelben Wege reducirt habe. Auf gewöhnlichem pyrochemiſchen Wege durch Deſtillation wie das Kalium konnte es Dr. Kralovanszky nicht erhalten; auch läßt ſich das Lithion durch Kaliumdampf nicht reduciren.

§. 196.

Lithiumoxyd. Lithion. (Li - 227, 757).

Darſtellung. Um das Lithion aus dem Petalith, Spodumen, Apyrit oder Lepidolith, worin daſſelbe mit Kieſelerde verbunden iſt, abzuſcheiden, kann man das fein zerriebene Mineral mit 4 Theilen ſalpeterſauren Baryt mengen und im Silbertiegel einer halbſtündigen Rothglühhitze ausſetzen, um die Kieſelerde an Baryt zu binden, und das Lithion frei zu machen; die geglühte Maſſe hierauf mit Waſſer und Schwefelſäure aufweichen, wobei Kieſelerde

und ſchwefelſaurer Baryt niedergeſchlagen werden, das Lithion aber als ſchwefelſaures Salz auflöslich wird. Allein da zugleich auch etwas Kieſelerde, Alaunerde und Eiſenoxyd mit in die ſchwefelſaure Auflöſung übergehen können, ſo muß die Solution noch einmal zur Trockne abgedampft, dann wieder in Waſſer aufgelöſt werden, wobei die Kieſelerde völlig unauflöslich zurückbleibt; die filtrirte Auflöſung muß man dann mit kohlenſaurem Ammoniak im Überſchuß verſetzen, um die Alaunerde und das Eiſenoxyd zu fällen, die die Flüſſigkeit hierauf abdampfen und erhitzen, um den Überſchuß von kohlenſaurem Ammoniak wieder fortzujagen. Die trockne Maſſe iſt nun ſchwefelſaures Lithion; man löſt ſie wieder in Waſſer und prüft ſie mit Schwefelammonium, um zu ſehen, ob kein Metallſalz, z. B. ſchwefelſaures Mangan darin vorhanden, welches man durch Schwefelammonium völlig ausſcheiden müßte.

Nach Berzelius erreicht man kürzer ſeinen Zweck dadurch, daß man das höchſt fein zerriebene Mineral mit concentr. Schwefelſäure übergießt und damit einige Tage in Digeſtion ſtehen läßt, dann das Ganze zur Trockne abdampft, um die überſchüſſige Schwefelſäure zu verjagen, und die rückſtändige Maſſe mit Waſſer auskocht, um das entſtandene ſchwefelſaure Lithion aufzulöſen. Auch bei dieſem Verfahren muß man, wenn Alaunerde, Eiſenoxyd, Manganoxyd u. d. gl. im Sulfate mit aufgelöſt ſind, auf die oben angegebene Weiſe mittelſt kohlenſaurem Ammoniak und Schwefelwaſſerſtoff die Reinigung vornehmen. Um aus dem Sulfate das reine Lithion darzuſtellen, präcipitirt man die Schwefelſäure mit eſſigſaurem Baryt, wodurch eſſigſaures Lithion entſteht, welches von dem Niederſchlage abfiltrirt und geglüht wird, um die Eſſigſäure zu zerſtören, und das Salz in ein Carbonat zu verwandeln. Die geglühte Maſſe wird mit Waſſer ausgekocht um das kohlenſaure Lithion aufzulöſen; war das Lithion mit Kalk oder Magneſia

verunreiniget, ſo bleiben dieſe unauflöslich zurück. Die filtrirte Auflöſung des kohlenſauren Lithions aber dampft man bis auf kleines Volumen ab, wobei es aus der Auflöſung als kryſtalliniſches Pulver niederfällt. Sollte zufällig etwas Kali oder Natron vorhanden geweſen ſeyn, ſo bleibt dieſes in der Mutterlauge aufgelöſt. Endlich kocht man das kohlenſaure Lithion mit reinem Kalkhydrat in hinreichender Menge, wobei kohlenſaurer Kalk niederfällt, und reines ätzendes Lithion in Auflöſung bleibt; dieſe wird filtrirt abgedampft und im Silbertiegel geſchmolzen.

Eigenſchaften. Das ätzende Lithion iſt weiß, durchſichtig, von kryſtalliniſchem Gefüge; an Geſchmack, Auflöſungskraft für organiſche Subſtanzen und alkaliſcher Reaction iſt es dem Kali und dem Natron ähnlich. Beim Erhitzen ſchmilzt es ſehr leicht ſchon unter der Rothglühhitze; es iſt fixer als Kali und Natron, und ſcheint ſich in der Weißglühhitze nicht zu verflüchtigen. Auch läßt ſich daraus das Lithium mittelſt Kohlen und Eiſen nicht ſo leicht reduciren wie das Kalium und Natrium.

Mit Waſſer bildet das Lithion ein Hydrat, welches ziemlich leicht auflöslich in Waſſer iſt, und aus der concentrirten Auflöſung in der Kälte als kleinkörnige Kryſtalle ſich abſcheidet, die an der Luft nicht zerfließen, wodurch ſich das Lithion ſehr auffallend vom Kali und Natron unterſcheidet. Auch iſt das reine Lithion weniger leicht im Waſſer auflöslich als dieſe beiden Alkalien, womit man es allenfalls verwechſeln könnte.

Das Lithion beſteht aus

			nach Arfvedſon	Vauquelin	C. G. Gmelin
1 Äq.	Li	=	127,757	122	120
1 „	O	=	100,000	100	100
			227,757	222	220

§. 197.
Lithionſalze.

Die Lithionſalze haben zwar viele Ähnlichkeit mit den Kali- und Natron-Salzen, ſie ſind nämlich ungefärbt, größtentheils neutral, leicht kryſtalliſirbar, auflöslich in Waſſer, und ſchmelzbar in der Hitze, allein ſie unterſcheiden ſich deſſen ungeachtet auffallend genug, ſo daß ſie bei einiger Aufmerkſamkeit nicht verwechſelt werden können; ſie ſind nämlich zum Theil leichter ſchmelzbar; das kohlenſaure und phosphorſaure Lithion ſind ſchwieriger in Waſſer löslich als die Carbonate und Phosphate des Kali und Natrons, daher werden die auflöslichern Lithionſalze, z. B. das Sulfat und Acetat durch kohlenſaures und phosphorſaures Natron aus ihren nicht zu ſehr verdünnten Auflöſungen als weißes kryſtalliniſches Pulver niederſchlagen, welches ſich in einer gröſſern Menge heißen Waſſers wieder auflöſt. Von den Kaliſalzen unterſcheiden ſich die Lithionſalze auch noch dadurch, daß ſie mit Platinſolution und mit Weinſteinſäure keine Niederſchläge geben. Endlich machen ſich die Lithionſalze auch dadurch kenntlich, daß ſie die Löthrohrflamme purpurroth färben.

Unter den **Haloidſalzen** iſt vorzüglich unterſucht.

Das **Lithiumchlorid** (Chlorlithium, ſalzſaures Lithion); es kryſtalliſirt bei langſamem Abdampfen der wäſſerigen Solution in Würfeln, welche einen dem Kochſalze ähnlichen Geſchmack haben, in Waſſer und Weingeiſt leicht auflöslich, ja ſogar an der Luft zerfließlich, und bei mäßiger Glühhitze ſchmelzbar ſind. Dieſes Salz beſteht nach C. G. **Gmelin** aus

1	Äq.	Li	=	127,75	18,43
1	„	Cl	=	442,65	81,57
				570,40	100,00

Oder nach Arfvedſon aus 39,94 Procent Lithion und 60,06 Salzſäure. Unter den Lithion-Sauerſtoffſalzen ſind am genaueſten unterſucht:

1. Das kohlenſaure Lithion. Das ätzende Lidionhydrat zieht aus der Luft Kohlenſäure an und wird undurchſichtig. Das einfache Carbonat iſt in ungefähr 100 Theilen kalten Waſſers auflöslich, es kryſtalliſirt aus der heißbereiteten concentrirten Solution beim Erkalten in kleinen Prismen, ſchmeckt und reagirt ſchwach alkaliſch, iſt leicht ſchmelzbar und beſteht aus

				C. G. Gmelin
1 Äq.	$\dot{L}i$	=	227,757	45,54
1 „	$\ddot{C}$	=	276,437	54,46
			504,194	100,00

Dieſes einfache Karbonat iſt fähig noch mehr Kohlenſäure aufzunehmen, und ſich damit in ein doppelkohlenſaures Salz zu verwandeln, welches nicht mehr alkaliſch reagirt.

2. Das ſchwefelſaure Lithion kryſtalliſirt in Prismen oder Tafeln, welche einen rein ſalzigen Geſchmack beſitzen, in Waſſer ſehr leicht auflöslich und in der Hitze ſchmelzbar ſind, 14,27 bis 14,41 Procent Kryſtallwaſſer enthalten, und an der Luft etwas verwittern. Im waſſerfreien Zuſtande beſteht das ſchwefelſaure Lithion aus

				Arfvedſon	C. G. Gmelin	Vauquelin
1 Äq.	$\dot{L}i$	=	227,757	31,35	31,85	30,3
1 „	$\dddot{S}$	=	501,165	68,65	68,15	69,7
			728,922	100,00	100,00	100,0.

3. Das phosphorſaure Lithion fällt aus der wäßerigen Löſung des kohlenſauren Lithions beim Hinzutröpfeln der Phosphorſäure gewöhnlich erſt dann als weißes Pulver nieder, wenn die Flüſſigkeit erhitzt wird.

Wenn man aber, ſtatt freier Phosphorſäure, phosphorſaures Natron zu einer nicht zu ſehr verdünnten Lithionſolution tröpfelt, ſo entſteht ein weißer kriſtalliniſcher Niederſchlag, welcher ſich langſam ausſcheidet, und meiſtens ſternförmig zuſammengehäufte Prismen darſtellt, die im Feuer ſchmelzbar und in einer großen Menge Waſſers auflöslich ſind, und aus Phosphorſäure, Lithion und Natron zu beſtehen ſcheinen (Berzelius).

4. Das ſalpeterſaure Lithion kryſtalliſirt in rhomboidalen Prismen, die einen ſalpeterähnlichen ſtechenden Geſchmack beſitzen. an der Luft ſchnell zerfließen, nicht nur im Waſſer, ſondern auch im Weingeiſt leicht auflöslich und bei gelinder Hitze zu einer klaren Flüſſigkeit ſchmelzbar ſind. (C. G. Gmelin).

5. Das oxalſaure Lithion kryſtalliſirt ſchwierig in kleinen undurchſichtigen Wärzchen, und iſt im Waſſer leicht auflöslich.

6. Das weinſteinſaure Lithion kryſtalliſirt ſchwierig und iſt im Waſſer leicht auflöslich, doch nicht zerfließlich an der Luft. Auch mit Überſchuß an Säure als Doppeltartarat iſt das Salz ſehr leicht auflöslich und kaum kryſtalliſirbar (Arfvedſon u. C. G. Gmelin).

7. Das eſſigſaure Lithion iſt dem eſſigſauren Kali ſehr ähnlich; es bildet beim Abdampfen keine Kryſtalle, ſondern nur eine gummiähnliche an der Luft zerfließliche Maſſe (Arfvedſon).

§. 198.

Schwefellithium.

Durch Zuſammenſchmelzen des Lithionhydrats mit Schwefel erhielt Vauquelin eine gelbe in Waſſer auflösliche, dem Schwefelkalium ähnliche Schwefelleber.

Wenn man über glühendes kohlenſaures Lithion Schwefelwaſſerſtoffgas gehen läßt, ſo erhält man ebenfalls ein gelbes in der Hitze dunkelbraunes und ſchmelzbares Schwefellithium (Berzelius). Daß übrigens das ſchwefelſaure Lithion durch Desoxidation mittelſt Kohle oder Waſſerſtoff in der Glühhitze in einfaches Schwefellithium verwandelt werden kann, unterliegt keinem Zweifel.

Metalloide der alkaliſchen Erden.

§. 199.

Baryum, Barytmetall (Ba = 856,88).

Geſchichte und Vorkommen. Scheele zeigte zuerſt i. J. 1774, daß der Schwerſpath, den man früher für ein kalkerdiges Mineral gehalten hatte, eine eigenthümliche alkaliſche Erde an Schwefelſäure gebunden enthalte. Später wurde dieſe alkaliſche Baſis, welche den Namen Schwererde oder Baryt erhalten hatte, auch im Witherite nämlich als kohlenſaurer Baryt entdeckt. Endlich fand man noch im Kreuzſtein Barytſilicat. In der organiſchen Natur kömmt der Baryt nicht vor.

Darſtellung. Davy hat im Jahre 1808 reinen Baryt mit wenigem Waſſer befeuchtet in der Mitte zu einem Grübchen eingedrückt, in welches ein Queckſilberkügelchen gelegt wurde, und in dem Kreiſe einer ungewöhnlich ſtarken voltaiſchen Säule zwiſchen zwei Platinſtreifen ſo gebracht, daß das Platin, womit der negative Pol armirt war, in das Queckſilberkügelchen eintauchte; auf dieſe Weiſe gelang es ihm das Radikal des Baryts am negativen Pole zu reduciren, wo es mit dem Queckſilber ein Amalgam bilbildete.

Dieſes wurde in eine mit Steinöldampf erfüllte Glasröhre gethan, welche hierauf verſchloßen und ſo lange erhitzt wurde, bis alles Queckſilber in den kältern Theil der Röhre getrieben war, und das reine Baryum im Rückſtande blieb. Thomson will auch ohne Vermittlung des Queckſilbers Baryum zwiſchen den Pohldrähten einer ſtarken voltaiſchen Säule reducirt haben; allein Gay-Lussac und Thenard iſt dieſes nicht gelungen. Wenn man Kaliumdampf über glühenden, reinen, waſſerfreien Baryt oder Baryumchlorid gehen läßt, ſo bildet ſich im erſtern Falle Kali und im letztern Kaliumchlorid, ſo daß das Baryum ebenfalls reducirt wird, allein es iſt kaum möglich, es auf dieſem Wege ganz rein zu erhalten. Clarke hat reinen waſſerfreien Baryt, ſo wie auch ſalpeterſauren Baryt, in die Knallgasflamme gebracht, und dadurch ebenfalls eine Reduction des Baryums bewirkt. Wenn dieſer Verſuch gelingen ſoll, muß das Gasgemiſch möglichſt waſſerfrei und ſo getroffen ſeyn, daß das Waſſerſtoffgas im geringen Überſchuße vorhanden iſt, und als Reductionsmittel wirken kann. Mir iſt dieſer Verſuch nicht nach Wunſch gelungen; ich erhielt nur eine graue ſchlakkige Maſſe, die mit einer feinen Feile geſtrichen, zwar ziemliche Härte beſaß, und einigen Metallglanz anzunehmen ſchien; deſſen ungeachtet getraue ich mir nicht zu behaupten, daß es vollkommen reducirtes Baryum war; denn wenn man einige Zeit vor dem Knallgas-Gebläſe experimentirt, ſo werden durch das Licht der Flamme die Augen ſo ſehr geſchwächt, daß man leicht Metallglanz zu ſehen meint, wo keiner vorhanden iſt.

Eigenſchaften. Das Baryum iſt dunkelgrau, etwas metalliſch glänzend, jedoch weniger als Gußeiſen; das ſpec. Gewicht deſſelben giebt Clarke zu 4,000 an; auf jedem Falle geht es über 2,000; denn wenn man ein Stückchen Baryum in conc. Schwefelſäure von 1,845 ſpec. Gewicht wirft, ſo ſinkt es mit Blaſenwerfen darin zu Boden. Es

iſt übrigens dehnbar, und läßt ſich platt drücken; es ſchmilzt in der Rothglühhitze und läßt ſich bei einer höhern Temperatur verflüchtigen. An der atmoſphäriſchen Luft zieht es ſchnell Sauerſtoff an, und verwandelt ſich in Baryt.

§. 200.

Barynmoxyd, Baryt, Schwererde, Terra ponderosa (Ba = 956,88).

Das Baryum verbindet ſich unſtreitig, wie die übrigen Metalloide, in drei Verhältnißen mit Sauerſtoff, nämlich zu einem Suboxyd, Oxyd, und Hyperoxyd; indeſſen kennen wir gegenwärtig nur die letztern beiden Verbindungsſtufen.

Das Baryumoxyd, welches wir der Kürze wegen mit dem gebräuchlichern Namen Baryt bezeichnen, kann nach einer der folgenden beiden Methoden dargeſtellt werden:

1. Aus kohlenſaurem Baryt; wenn man denſelben mit $\frac{1}{10}$ Kienruß mengt und im Kohlentiegel der Weißglühhitze ausſetzt, ſo geht die Kohlenſäure als Kohlenoxydgas fort, und im Rückſtande bleibt ätzender Baryt mit unzerſetzter Kohle gemengt. Kohlenſaurer Baryt für ſich geglüht, läßt die Kohlenſäure nicht von ſich.

2. Aus ſalpeterſaurem Baryt, welchen man in einem Platintiegel oder auch in einem Thontiegel bis zur vollkommenen Zerſetzung des Salzes glüht. Man muß die Glühhitze gegen das Ende der Operation ſehr verſtärken und ſo lange fortſetzen, bis ſich kein oxydirtes Stickgas mehr entwickelt, was ſich an einem glimmenden Holzſpane erkennen läßt, denn außerdem bleibt eine Verbindung des Baryts mit Stickſtoffoxyd zurück, welche für Barymhyperoxyd gehalten worden iſt. Bei dieſer Operation wird der Tiegel gewöhnlich ſtark angegriffen.

Der reine waſſerfreie Baryt erſcheint als eine graulichweiße, glanzloſe zerreibliche Maſſe, von 4,000 ſpec. Ge-

wicht nach Fourcroy; er iſt ſehr ſchwer ſchmelzbar, und ſchmilzt ſelbſt in der Hitze des Knallgasgebläſes nur zu einer grauen Schlacke, die an der Luft ſehr bald Waſſer und Kohlenſäure anzieht, und ſich mit einer weißen Kruſte bedeckt und endlich ſich aufbläht und zerfällt. Geſchmack und Reaction ſind ätzend alkaliſch. Auf den lebenden Organismus wirkt der Baryt als ein ſehr gefährliches Gift. Mit Waſſer angefeuchtet zerfällt er unter ſtarker Erhitzung zu einem weißen Pulver (Barythydrat) und braucht zur vollſtändigen Auflöſung ungefähr 200 Theile kaltes Waſſer.

3. Wenn der Baryt einmal Waſſer aufgenommen hat, ſo kann man ihn der heftigſten Glühhitze ausſetzen, ohne daß er das letzte Äquivalent Waſſer fahren läßt. Dieſes Barythydrat iſt weiß, leichter ſchmelzbar und im Waſſer leichter auflöslich, als der waſſerfreie Baryt. Als Hydrat läßt ſich übrigens der ätzende Baryt weit vortheilhafter aus ſchwefelſaurem Baryt (Schwerſpath) auf folgende Weiſe darſtellen:

Der Schwerſpath wird zuerſt in einem Windofen zwiſchen Kohlen geglüht, und noch glühend in kaltem Waſſer gelöſcht um ihn mürbe und zerreiblich zu machen; dann ſtößt man ihn zu einem möglichſt feinen Pulver, mengt dieſes mit dem achten Theil ſeines Gewichtes Kienruß und ſo viel Leinöl (oder auch Repsöl, Schweinfett u. d. gl.); daß ein dicker Teig entſteht, welchen man in einen Schmelztiegel drückt. Der Tiegel wird hierauf gut bedeckt und mit Lehm verklebt, doch ſo, daß der in der Hitze ſich entwikkelnde Dampf einen Ausweg hat; hierauf ſetzt man den Tiegel vor dem Gebläſe oder auch in einem gut ziehenden Windofen wenigſtens eine Stunde lang einem ſtarken Weißglühfeuer aus, wobei ſich der ſchwefelſaure Baryt in Schwefelbaryum reducirt. Nach dem Erkalten wird die Maſſe aus dem Tiegel genommen, nud in einem Kolben

mit dem zehen bis fünfzehenfachen Gewichte (des verwendeten Schwerſpaths) deſt. Waſſer ausgekocht, um das Schwefelbaryum aufzulöſen. Die filtrirte Solution wird in einer verſchloßenen Flaſche mit einer hinreichenden Menge gepulverten Kupferoxydes oder Bleioxydes unter öftern Umſchütteln in Berührung geſtellt, damit ſich ſämmtlicher Schwefel als Schwefelmetall niederſchlage. Ein Überſchuß von Metalloxyd iſt aber eben ſo nachtheilig, wie eine zu geringe Menge deſſelben, weil ſich in dem erſtern Falle nach Ausſcheidung des Schwefels Metalloxyd im Barytwaſſer auflöſt, im letztern Falle aber noch unzerſetztes Schwefelbaryum aufgelöſt bleibt. Auf das Schwefelbaryum von 12 Unzen Schwerſpath wird man 4 Unzen Kupferoxyd nöthig haben. Sollte ſich etwas von dem letztern im Barytwaſſer aufgelöſt haben, ſo darf man nur nach und nach ſo viel Schwefelbaryumſolution hinzutröpfeln bis alles Kupfer als Schwefelkupfer niedergeſchlagen iſt. Sollte man aber bei dieſem Zutröpfeln zu freigebig geweſen ſeyn, oder gleich anfangs zu wenig Kupferoxyd genommen haben, ſo daß noch Schwefelbaryum in der Flüßigkeit aufgelöſt wäre, ſo läßt ſich dieſes ſehr leicht erkennen, wenn eine kleine Probe davon mit eſſigſaurem Kupfer noch eine braune Trübung erleidet. In dieſem Falle muß man noch etwas Kupferoxyd zuſetzen. Überhaupt wird ſehr viele Vorſicht und Aufmerkſamkeit erfordert, um auf dieſem Wege ganz reines Barythydrat zu erhalten. Da der Baryt ſehr begierig Kohlenſäure aus der Luft anzieht, ſo muß der Zutritt derſelben möglichſt abgehalten werden. Die von dem Niederſchlage abfiltrirte Flüſſigkeit iſt nun das aufgelöſte Barythydrat oder Barytwaſſer; es muß waſſerklar und völlig ungefärbt von einem laugenhaften Geruche und Geſchmacke ſeyn, und ſtark alkaliſch reagiren. Mit Schwefelſäure und Kohlenſäure wird aller Baryt daraus niedergeſchlagen, ſo daß nur noch Waſſer übrig bleibt; daher wird

das Barytwaſſer hauptſächlich dazu gebraucht, um dieſe Säuren aus ihren Verbindungen abzuſcheiden.

Wenn das Barytwaſſer in der Wärme bereitet, oder durchs Einkochen in einer Retorte concentrirt worden iſt, ſo kryſtalliſirt daraus in der Käite das Barythydrat in ſechsſeitigen waſſerklaren Prismen, welche in 20 bis 24 Theilen kalten u. 2 Theilen heißen Waſſers auflöslich ſind (Davy). Durch Auflöſung dieſer Barytkryſtalle in ihrem 24 bis 30 fachen Gew. Waſſer läßt ſich ebenfalls Barytwaſſer bereiten. Dieſe bedeutende Auflöslichkeit in Waſſer nähert alſo den Baryt ſehr den Alkalien im engeren Sinne, allein die Unauflöslichkeit der meiſten Barytſalze charakteriſirt ihn auffallend genug als eine alkaliſche Erde.

Der reine waſſerfreie Baryt beſteht aus

		nach Berzelius.	Davy.
1 Äq. Ba	= 856,88	89,55	89,7
1 „ O	= 100,00	10,45	10,3
	956,88	100,00	100,0

Das *trockene Baryt-Hydrat*, welches durch glühendes Schmelzen des kryſtalliſirten oder mit Waſſer gelöſchten ätzenden Baryts erhalten wird, enthält 9 bis 10 Procent Waſſer, iſt alſo anzuſehen als eine Verbindung von 1 Äq. Baryt und 1 Äq. Waſſer.

Das *kryſtalliſirte* Hydrat aber enthält nach *Dalton* 70 Procent Waſſer, beſteht demnach aus 1 Äq. $\dot{Ba}$ und 20 Äq. $\dot{H}$.

Das bei mittlerer Temperatur geſättigte *Barytwaſſer* endlich enthält auf 1 Theil dieſer Barytkryſtalle 20 Theile Waſſer.

Das *Baryum-Hyperoxyd* (Baryumſuperoxyd) wird nach *Thénard* aus ſalpeterſaurem Baryt auf folgende Weiſe dargeſtellt: Völlig metallfreyes Barytnitrat wird in der Glühhitze zerſetzt, dann als gröbliche Stückchen

in einer porzelänernen oder beſchlagenen gläſernen Röhre, welche durchaus nichts Metalliſches enthalten darf, bis zum ſchwachen Rothglühen erhitzt, dann leitet man einen Strom trockenes Sauerſtoffgas langſam hindurch, welches vom Baryt anfangs in ziemlicher Menge abſorbirt wird. Sobald nach einigen Minuten keine Abſorption mehr ſtatt findet, läßt man den Gasſtrom noch einige Zeit langſam fortgehen um den Baryt damit möglichſt zu ſättigen; hierauf verſchließt man die Röhre und läßt ſie erkalten. Das Baryum-Hyperoxyd findet ſich dann in der Röhre, welche auf jedem Falle ſehr angegriffen wird, zum Theil eingefreßen; man muß es in einem luftdicht verſchloßenen Gefäße aufbewahren. Es iſt grau, und enthält nach Thénard auf 1 Äq. Baryum 2 Äq. Sauerſtoff. Es löſt ſich in verdünnten Säuren auf, ohne den Sauerſtoffüberſchuß zu verlieren. Auch in kaltem Waſſer läßt es ſich ohne Erhitzung vertheilen, wodurch ein Hydrat des Baryum-Hyperoxydes entſteht. Wenn man aber daſſelbe mit heißem Waſſer übergießt, ſo geht ein Theil des Sauerſtoffes gasförmig fort, und im Rückſtande bleibt Baryt, welcher vom Waſſer aufgelöſt wird. Dieſelbe Zerſetzung erfolgt auch auf trockenem Wege, wenn das Baryum-Hyperoxyd einer ſehr ſtarken Glühhitze ausgeſetzt wird; oder noch leichter und bei geringerer Hitze, wenn man kohlenſaures Gas darüber leitet, wobei Sauerſtoffgas frei wird, und kohlenſaurer Baryt im Rückſtande bleibt. Wird Waſſerſtoffgas darüber geleitet, ſo bildet ſich unter Funkenſprühen Waſſer, welches Baryt-Hydrat erzeugt. Schwefel, Phosphor, Boron, Kohle und Metalle entziehen dem Baryum-Hyperoxyd in der Hitze gleichfalls die Hälfte ſeines Sauerſtoffgehaltes und verwandeln es in Baryt. Vom Schwefelwaſſerſtoffgaſe wird dieß ſchon in der Kälte bewirkt. (Gay-Lussac und Thénard).

§. 201.

Barytſalze.

Die Affinität des Baryts zu Säuren iſt ſehr ausgezeichnet, ſo daß ſie ſogar jene des Kali zum Theil übertrifft, was davon herzurühren ſcheint, daß die meiſten Barytſalze in Waſſer unauflöslich ſind; ja der ſchwefelſaure Baryt iſt ſogar auch in freien Säuren unauflöslich, oder wenigſtens höchſt ſchwer auflöslich; ſo auch der kieſelſaure Baryt. Die neutralen Verbindungen des Baryts aber mit ſchwefelichter Säure, mit Selenſäure, mit Phosphorſäure, Boraxſäure, Jodſäure, Kohlenſäure, Oxalſäure, Citronenſäure, Bernſteinſäure, Arſenikſäure, Molybdänſäure, Wolframſäure, Tantalſäure, Chromſäure auch das Baryumfluorid, ſind zwar im Waſſer unauflöslich oder ſchwer auflöslich, werden aber in freier Salpeterſäure aufgelöſt. Die im Waſſer auflöslichen Barytſalze ſind hauptſächlich das Chlor-, Brom- und Jod-Baryum, der ſalpeterſaure, eſſigſaure und hypoſchwefelſaure Baryt. Die Auflöſungen dieſer Salze geben mit den Salzen der vorhingenannten Säuren weiße Niederſchläge.

Übrigens zeichnen ſich die Barytſalze auch noch durch ihr beträchtliches ſpecifiſches Gewicht aus, welches oft bis zu 4000 und ſelbſt darüber geht. Noch iſt zu bemerken, daß alle Barytſalze weiß ſind, in ſo ferne die Säure nicht gefärbt iſt, keine Neigung zum Zerfließen oder Verwittern haben, auch gerne in anſehnlichen Kryſtallen anſchießen in ſo ferne ihre Bildung und Ausſcheidung nicht zu raſch erfolgt, wobei nur eine pulverige Präcipitation ſtatt findet. Die in Waſſer und verdünnten Säuren auflöslichen Barytſalze wirken giftig.

Unter den Haloidſalzen ſind folgende einer ſpeciellen Betrachtung vorzüglich würdig:

1. Baryumchlorid (Chlorbaryum, ſalzſaurer Baryt, ſalzſaure Schwererde, Terra ponderosa salita).

Wenn trockener ätzender Baryt in Chlorgas erhitzt wird, ſo erhält man dieſes Salz und Sauerſtoffgas. Wenn man kohlenſauren Baryt in Salzſäure auflöſt, ſo entweicht die Kohlenſäure, der Waſſerſtoff der Salzſäure vereiniget ſich mit dem Sauerſtoff des Baryts und ſo entſteht gleichfalls Barymchlorid. Wenn eine Auflöſung des einfachen Schwefelbaryums mit Salzſäure vermiſcht wird, ſo verbindet ſich das Chlor mit dem Baryum, während der Schwefel mit dem Waſſerſtoffe der Salzſäure als Schwefelwaſſerſtoffgas entweicht, oder, wenn derſelbe im Überſchuße vorhanden war, zum Theil präcipitirt wird. Dieſer Umſtand bietet eine ſehr vortheilhafte Methode dar, um das Baryumchlorid mittelſt Schwerſpaths zu erzeugen; man darf nämlich den Schwerſpath nur nach der bereits (§. 200. Nro. 3.) beſchriebenen Methode durchs Glühen mit Kohle in Schwefelbaryum verwandeln, daſſelbe in kochendem Waſſer auflöſen, filtriren, und im Freien oder unter einem gutziehenden Rauchfange heiß mit ſo viel Salzſäure vermiſchen, bis die Flüſſigkeit völlig neutral iſt, worauf ſie filtrirt, und zur Kryſtalliſation abgedampft wird.

Es giebt noch eine andere ſehr vortheilhafte Methode um den Schwerſpath in Baryumchlorid zu verwandeln; ſie beſteht nämlich darin, daß man gleiche Theile fein gepulverten Schwerſpath und ſtaubig trockenes Calciumchlorid (ſalzſauren Kalk) gut zuſammenmengt, im bedeckten heſſiſchen Schmelztiegel zum ſtarken Rothglühen erhitzt, wobei die Salzmaſſe ſchmilzt. Nach halbſtündigem Glühen, läßt man den Tiegel erkalten, und kocht ihn dann mit ungefähr 9 Theilen deſt. Waſſer aus, wobei ſich Baryumchlorid auflöſt, während ſchwefelſaurer Kalk im Rückſtande bleibt. Die Flüſſigkeit muß ſogleich abfiltrirt und zur Kryſtalliſation gebracht werden. In der Mutterlauge findet ſich gewöhnlich noch ein Antheil unzerſetzten Chlorcalciums. Um das Baryumchlorid gänzlich davon zu befreien, müſſen die Kryſtalle

noch ein paar mal im heißen Waſſer aufgelöſt und durch wiederholte Kryſtalliſation gereiniget werden. Es iſt indeſſen nicht möglich auf dieſem Wege den Schwerſpath vollſtändig zu zerſetzen, und allen darin enthaltenen Baryt in Chlorbaryum zu verwandeln, denn aus 1 Pfund Schwerſpath und 1 Pfund Calciumchlorid erhält man gewöhnlich nur 9 Unzen Baryumchlorid, während bei vollſtändiger Zerlegung davon 12 bis 13 Unzen erhalten werden müßten.

Das Baryumchlorid kryſtalliſirt gewöhnlich ſchuppig oder tafelförmig in niedrigen vierſeitigen Prismen, es iſt durchſichtig, luftbeſtändig, von einem ſcharfen ſtechenden Geſchmacke, von 2,825 ſpec. Gewichts in 3 Theilen Waſſer bei mittlerer Temperatur, und in weniger als 2 Theilen heißen Waſſers auflöslich. In 400 Theilen heißen abſoluten Alkohols löſt ſich ebenfalls ein Theil dieſes Salzes auf; waſſerhaltiger Weingeiſt löſt mehr auf. Beim Erhitzen verkniſtern die Kryſtalle, und dann ſchmelzen ſie.

Im ausgeglühten waſſerfreien Zuſtande beſteht das Baryumchlorid aus

1 Äq.	Ba	= 856,88	. . .	66
1 =	Cl	= 455,12	. . .	34
		1312,00		100

Betrachten wir dieſes Salz als ſalzſauren Baryt, ſo enthält es nach Kirwan 76,2 Procent Baryt und 23 Salzſäure; oder nach Roſe 75,69 Baryt und 24,31 Salzſäure. Das kryſtalliſirte Salz enthält 9 bis 16 Procent Waſſer.

2. Baryumjodid (Jodbaryum, hydrojodſaurer Baryt) bildet ſich auf ähnliche Weiſe wie Baryumchlorid, z. B. wenn man hydrjodſaures Gas über glühenden Baryt leitet, oder wenn man kohlenſauren Baryt oder Schwefelbaryum in Hydrjodſäure auflöſt. Es kryſtalliſirt in ſehr feinen Prismen, löſt ſich ſehr leicht im Waſſer, und zerſetzt ſich in der Glühhitze nicht. Wenn aber eine wäſſerige

Auflöſung dieſes Salzes längere Zeit der Luft ausgeſetzt bleibt, ſo bildet ſich kohlenſaurer Baryt und Doppeljodbaryum.

3. Baryumfluorid (flußſaurer Baryt) bildet ſich, wenn Barytwaſſer mit Flußſäure geſättiget wird, oder wenn man Baryumchlorid mit Kaliumfluorid zuſammen miſcht. Das Baryumfluorid fällt als weißes Pulver nieder oder bildet eine feinkörnig kryſtalliniſche Salzrinde; iſt im Waſſer nur wenig auflöslich, wird aber von Flußſäure, Salzſäure und Salpeterſäure leicht aufgelöſt.

Unter den Sauerſtoffſalzen des Baryts ſind vorzüglich folgende bemerkenswerth:

1. Schwefelſaurer Baryt (Barytſulfat, Schwerſpath, Spathum ponderosum) findet ſich im Mineralreiche ſehr ſchön tafelförmig oder in rhomboidaliſchen vierſeitigen Prismen kryſtalliſirt; künſtlich dargeſtellt erhält man aber dieſes Salz immer nur als einen weißen pulverigen, geruch- und geſchmackloſen Niederſchlag. Das ſpec. Gewicht des kryſtalliſirten Schwerſpaths iſt 4,400 bis 4,600. Dieſes Salz iſt in Waſſer und in verdünnten Säuren unauflöslich; von concentrirter Schwefelſäure aber wird es zu einem ſauren Salze aufgelöſt. Für ſich erhitzt, iſt der Schwerſpath kaum ſchmelzbar, allein in Verbindung mit andern erdigen Subſtanzen läßt er ſich zu einem weißen Email ſchmelzen. Durchs Kochen mit kohlenſaurem Kali oder Natron wird der ſchwefelſaure Baryt zum Theil zerſetzt, indem kohlenſaurer Baryt und ſchwefelſaures Kali gebildet werden.

Der Schwerſpath beſteht aus

		nach Berz.	Fourcroy
1 Äq. $\dot{Ba}$	= 956,88	. . 65,643	. . 65,22
1 ꞏ $\dddot{S}$	= 501,16	. . 34,357	. . 34,78
	1458,04	100,000	100,00

Damit ſtimmen mehrere andere Analyſen, welche von Kirwan, Klaproth, Richter, Buchholz, Cle-

ment u. Desormes angeſtellt worden ſind, nahe überein.

2. Schwefelichtſaurer Baryt (Barytſulfit) entſteht als weißer pulveriger in Waſſer unauflöslicher Niederſchlag, wenn ein auflösliches Barytſalz mit ſchwefelichter Säure oder einem Sulfite zuſammengemiſcht wird. Unterſcheidet ſich leicht vom ſchwefelſauren Baryt dadurch, daß derſelbe in einem Überſchuße ſchwefelichter Säure auflöslich iſt; und aus dieſer Auflöſung beim Verflüchtigen der überſchüſſigen Säure nadelförmig kryſtalliſirt; ferner daß der ſchwefelichtſaure Baryt auch von der Salpeterſäure aufgelöſt wird, endlich daß derſelbe für ſich erhitzt Schwefeldampf entwickelt und ſich dabei in Barytſulfat umwandelt.

3. Hypoſchwefelichtſaurer Baryt (unterſchwefelichtſaurer Baryt) kryſtalliſirt aus einer geſättigten Auflöſung des Schwefelbaryums (hydrothionſauren Baryts), wenn derſelbe der Luft ausgeſetzt wird, nadelförmig, und iſt im Waſſer wenig auflöslich.

4. Hypoſchwefelſaurer Baryt (unterſchwefelſaurer Baryt) iſt im Waſſer ſehr leicht auflöslich, und kryſtalliſirt in glänzenden 4ſeitigen Prismen, welche mehrflächig zugeſpitzt ſind und nach Gay-Luſsac u. Welter aus 46,03 Procent Baryt, 43,41 Hypoſchwefelſäure und 10,56 Waſſer beſtehen, mithin als eine Zuſammenſetzung von $\dot{Ba}\,\underline{\ddot{S}}\,\dot{H}^2$ berechnet werden können. Dieſes Salz kann nach Heeren auch mit 18,63 Procent Waſſer in großen Kryſtallen anſchießen, ſo daß dann die Zuſammenſetzung $\dot{Ba}\,\underline{\ddot{S}}\,\dot{H}$ zu ſeyn ſcheint.

5. Kohlenſaurer Baryt (Witherit, Barytcarbonat) kömmt im Mineralreiche ſehr ſparſam vor, und zwar in ſechsſeitigen Prismen und Pyramiden, deren ſpec. Gewicht 4,000 bis 4,200 iſt. Künſtlich aus einem auflöslichen Barytſalze mittelſt kohlenſaurem Alkali oder aus Barythydrat durch die Kohlenſäure der Luft niedergeſchlagen, er-

hält man das Barytcarbonat immer nur als ein weißes Pulver von 3,763 ſpec. Gewichts, welches geſchmacklos, in Waſſer beinahe unauflöslich, aber in Salzſäure, Salpeterſaure, Eſſigſäure u. ſ. w. mit Aufbrauſen auflöslich iſt. Von 4304 kalten und 2304 Theilen heißen Waſſers wird ein Theil des präcipitirten kohlenſauren Baryts gleichfalls aufgelöſt. In trockener Glühhitze ſchmilzt der kohlenſaure Baryt ohne eine Zerſetzung zu erleiden, wenn nicht eine kohlige Subſtanz darauf einwirkt, welche die Kohlenſäure in Kohlenoxydgas zu verwandeln und als ſolches zu verflüchtigen vermag. Auch Waſſerdampf iſt im Stande den kohlenſauren Baryt in der Glühhitze zu zerſetzen und in Barythydrat zu verwandeln. Es iſt merkwürdig, daß der kohlenſaure Baryt, wenn er mit einer Auflöſung eines alkaliſchen Sulfats z. B. mit ſchwefelſaurem Kali oder Glauberſalze einige Zeit lang in der Kälte geſchüttelt wird, im Stande iſt daſſelbe zu zerſetzen und ſich in ſchwefelſauren Baryt zu verwandeln, während doch umgekehrt dieſer ſchwefelſaure Baryt wenigſtens zum Theil zerſetzt und in Carbonat verwandelt wird, wenn man denſelben mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Kali einkocht. Es iſt dieß ein auffallender Beweis, daß die chemiſche Affinität theils von der Wärme und theils von der Menge der in Conflict kommenden Elemente bedingt wird.

Der kohlenſaure Baryt beſteht aus

		nach Berzelius	Kirwan
1 Äq. $\dot{Ba}$	= 956,88	. . . 77,9	. . . 78
1 = $\ddot{C}$	= 276,43	. . . 22,1	. . . 22
	1233,31	100,0	100

Damit ſtimmen auch die Analyſen von Klaproth, Pelletier, Clement u. Desormes, Bérard und Withering überein.

Der einfache kohlenſaure Baryt wird vom kohlenſauren Waſſer in ziemlicher Menge aufgelöſt, und ſtellt ſo ein

doppelkohlenſaures Salz dar, welches aber an der Luft ſehr leicht ſeinen Kohlenſäure-Überſchuß verliert und einfaches Barytcarbonat fallen läßt.

6. Phosphorſaurer Baryt. Die Phosphorſäure kann ſich mit Baryt wenigſtens in drei verſchiedenen Verhältnißen verbinden, nämlich:

a) zu einfachen Barytphosphat, wenn ein einfaches auflösliches Barytſalz mit einfachem phosphorſaurem Ammoniak oder Natron in einem ſolchen Verhältniße vermiſcht wird, daß ſich die Beſtandtheile gerade auszutauſchen vermögen. Es bildet ſich ein weißer pulveriger Niederſchlag, welcher in freier Phosphorſäure, Salzſäure, Salpeterſäure auflöslich iſt. In der Glühhitze ſchmilzt der einfache phosphorſaure Baryt zu einem grauen Email. Dieſes Salz beſteht aus 1 Äq. Baryt und 1 Äq. Säure, oder aus 68,2 Procent Baryt und 31,8 Phosphorſäure (Berzelius).

Wenn man dieſes einfache Phosphat mit ätzenden Ammoniak behandelt, ſo verliert es einen Antheil ſeiner Säure und es bleibt

b) ein baſiſcher phosphorſaurer Baryt (Subphosphat) als weißes Pulver zurück, welches nach Berzelius aus 72,93 Baryt und 27,07 Phosphorſäure beſteht.

Löſt man einfachen phosphorſauren Baryt in Phosphorſäure auf, und vermiſcht man die Auflöſung mit Alkohol, ſo bildet ſich

c) ein anderthalb phosphorſaurer Baryt (Sesquiphosphat) in weißen Flocken, die nach dem Trocknen ein weißes lockeres Pulver darſtellen und nach Berzelius aus 60,87 Procent Baryt und 39,13 Phosphorſäure beſtehen; mithin läßt ſich dieſes Salz als eine Verbindung von 2 Äq. Baryt und 3 Äq. Phosphorſäure berechnen.

Wird das einfache Barytphosphat in genau ſo vieler wäſſeriger Phosphorſäure aufgelöſt als zur Auflöſung eben hinreicht, und hierauf abgedampft, ſo kryſtalliſirt in der Kälte

d) ein doppelphosphorſaurer Baryt, welcher auf einem Filter geſammelt und zwiſchen Flußpapier ausgepreßt werden muß, um die überſchüſſig anhängende Säure zu entfernen. Dieſes Doppelphosphat hat einen ſtechend ſäuerlichen Geſchmack, röthet das Lakmus, löſt ſich in wäſſeriger Phosphorſäure und Salpeterſäure ꝛc. ſehr leicht, wird aber vom Waſſer zerſetzt in ein überſaures Phosphat, welches ſich auflöſt und in einfaches, welches ſich unauflöslich ausſcheidet. In der Glühhitze ſchmilzt der doppelphosphorſaure Baryt zu einer poröſen, dem gebrannten Alaun ähnlichen Maſſe. Nach Berzelius enthält es im kryſtalliſirten Zuſtande 46,46 Procent Baryt, 42,54 Phosphorſäure, und 11,00 Waſſer.

7. Boraxſaurer Baryt bildet ſich als weißer flockiger Niederſchlag durchs Zuſammenmiſchen eines auflöslichen Barytſalzes mit Boraxſolution; iſt im Waſſer ſehr ſchwer auflöslich, aber leicht auflöslich in Salzſäure, Salpeterſäure ꝛc. und ſchmilzt in der Glühhitze ziemlich leicht zu einem grauen durchſichtigen Salze, welches beſteht

	nach Berzelius	nach L. Gmelin
aus Baryt	55,8 . . .	54,9
Boraxſäure	44,2 . . .	45,1
	100,0	100,0

8. Salpeterſaurer Baryt kryſtalliſirt in weiſſen Octaedern, iſt luftbeſtändig, hat einen ſcharfen Geſchmack, löſt ſich in 18 bis 20 Theilen kalten und in 3 Theilen kochenden Waſſers auf, iſt in Alkohol unauflöslich, ſchmilzt in der Glühhitze; und zerſetzt ſich in Salpetergas und Stickgas, welche entweichen, und Baryumoxyd, welches in Verbindung mit Stickſtoffoxydul im Rückſtande bleibt.

Bei verſtärkter Hitze entwickelt ſich endlich auch dieſes gasförmig und dann findet man im Rückſtande reinen waſſerfreien Baryt. Mit brennbaren Körpern verpufft der ſalpeterſaure Baryt ſchwächer als das ſalpeterſaure Kali. Er beſteht aus

		nach Berzelius	Clement u. Desormes
1 Äq. $\dot{Ba}$	= 956,88	58,4	60
2 • $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	= 677,03	41,6	40
	1633,91	100,0	100

9. **Eſſigſaurer Baryt.** Durch Auflöſung des kohlenſauren Baryts in Eſſigſäure und Abdampfung zur Kryſtalliſation erhält man dieſes Salz gewöhnlich in glänzenden Blättchen, welche an der Luft undurchſichtig werden; bei ſehr langſamen Abkühlen kryſtallirt es auch in achtſeitigen Priſmen mit 4 Zuſpitzungsflächen (Bernhardi). In Waſſer iſt es ſehr leicht auflöslich, ſo daß 100 Theile Waſſer ſchon bei mittlerer Temperatur 88 eſſigſauren Baryt aufzulöſen vermögen. Auch wird es vom Alkohol, jedoch ſchwieriger, aufgelöſt, indem davon bei mittlerer Temperatur ungefähr 100 und in der Wärme 70 bis 80 Theile nöthig ſind, um 1 Theil dieſes Salzes aufzulöſen. Übrigens enthält der eſſigſaure Baryt im waſſerfreien Zuſtande

	nach Buchholz	Richter	Gay-Luſsac u. Thénard.
Baryt	= 60,56	59,4	56,83
Eſſigſäure	= 39,44	40,6	44,17
	100,00	100,0	100,00

In dem friſchkryſtalliſirten Salze fand Bucholz 56,70 Procent Baryt, 36,93 Eſſigſäure und 6,37 Waſſer, ſo daß es aus 1 Äq. Baryt, 1 Äq. Eſſigſäure und 1 Äq. Waſſer zu beſtehen ſcheint.

10. **Oxalſaurer Baryt** fällt beim Vermiſchen eines auflöslichen Barytſalzes mit neutralem, oxalſauren

Ammoniak oder bei der Sättigung der Oxalſäure mit Barytwaſſer als ein weißes in Säuren auflösliches Pulver nieder, welches nach Bérard im waſſerfreien Zuſtande aus 62,17 Procent Baryt und 37,83 Oxalſäure beſteht.

Wenn man dieſes Salz in kochender Oxalſäure auflöſt, ſo ſchießt beim Erkalten ein Doppeloxalat des Baryts in durchſichtigen Kryſtallen an.

§. 202.

Schwefelbaryum.

Der ſchwefelſaure Baryt als höchſt feines Pulver mit dem achten Theile ſeines Gewichts Kienruß, oder Harz, oder fettem Öle gemengt und in einem bedeckten Tiegel der Weißglühhitze ausgeſetzt, verliert ſeinen Sauerſtoff vollſtändig und verwandelt ſich in einfaches Schwefelbaryum. Daſſelbe erfolgt auch, wenn durch glühenden ſchwefelſauren Baryt Waſſerſtoffgas geleitet wird. Von 100 Theilen ſchwefelſauren Baryt erhält man bei vollſtändiger Zerſetzung 72 Theile Schwefelbaryum. — Wenn man in einer Porzellänröhre ätzenden Baryt als gröbliche Stückchen zum Glühen erhitzt, und dann Schwefelwaſſerſtoffgas hindurchleitet bis nichts mehr abſorbirt wird, ſo bildet ſie ebenfalls Schwefelbaryum und Waſſer.

Das reine waſſerfreie Schwefelbaryum iſt graulich weiß, körnig, leicht zerreiblich, geruchlos, von einem hepatiſchen Geſchmacke, bildet mit Waſſer eine klare Auflöſung, welche alkaliſch reagirt und woraus Säuren Schwefelwaſſerſtoffgas entwickeln.

Eine Auflöſung des Schwefelbaryums läßt ſich auch erzeugen, wenn man in Barytwaſſer Schwefelwaſſerſtoffgas gehen läßt. Aus einer heiß bereiteten Auflöſung des Schwefelbaryums in Waſſer kryſtalliſirt ein Hydrat des Schwefelbaryums in weißen Schuppen, welche in Waſſer

leicht auflöslich ſind. An der Luft verhält ſich das Schwefelbaryum wie alle Schwefelalkalien.

Das einfache Schwefelbaryum beſteht aus 80,99 Procent Baryum und 19,01 Schwefel.

Wenn man eine wäſſerige Auflöſung dieſes einfachen Schwefelbaryums zum Sieden erhitzt, ſo iſt die Flüſſigkeit im Stande noch eine beträchtliche Menge Schwefel aufzulöſen und damit ein doppeltgeſchwefeltes, und ein dreifachgeſchwefeltes Baryum zu erzeugen. Das erſtere, oder vielmehr eine Verbindung des Schwefelbaryums mit Waſſerſtoff entſteht auch, wenn in eine Auflöſung des einfachen Schwefelbaryums ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas ſtrömt als davon aufgenommen wird. Beim Abdampfen der Flüſſigkeit kryſtalliſirt das doppeltgeſchwefelte Baryum in gelben Prismen.

Das dreifach geſchwefelte Baryum (Barytſchwefelleber) läßt ſich übrigens auch durchs Glühen eines Gemenges von 8 Theilen Baryt und 6 Schwefel erzeugen. Bei der Auflöſung der Maſſe in Waſſer bleiben 2,8 ſchwefelſauren Baryts zurück, weil bei dieſem Proceſſe jederzeit der Sauerſtoff des reducirten Baryums mit einer entſprechenden Menge Schwefel ſich vereiniget um den nicht reducirten Antheil des Baryts zu ſättigen.

§. 203.

Strontium, Strontianmetall (Sr = 547,285).

Das Strontium kommt weit ſeltener als das Baryum auf unſerer Erde vor; es findet ſich nämlich im oxydirten ſalzigen Zuſtande als kohlenſaurer Strontian (Strontianit) bei Strontian in Schottland, dann im Erzgebirge und in Sizilien in geringer Menge; ferner als ſchwefelſaurer Strontian im Cöleſtin in Sicilien, Tyrol, Helvetien, Frankreich, England, Schottland und andern Ländern in etwas größerer Menge end-

ge; endlich als kleine Antheile im Arragonit, im Schwerſpath verſchiedener Gegenden; auch haben Berzelius in ein paar böhmiſchen Mineralquellen, und Brandes im Pyrmonter Waſſer Spuren von Strontian entdeckt. Crawford äußerte zuerſt im Jahr 1790 die Vermuthung, daß die im Strotianit enthaltene Erde vom Baryt verſchieden ſey; dieſes wurde von Hope i. J. 1792 und von Klaproth 1793 durch chemiſche Verſuche auſſer allem Zweifel geſetzt; und man nannte die neue alkaliſche Erde nach dem erſten Fundorte „Strontian.“ Davy ſtellte daraus im Jahre 1808 das Metalloid, welches wir Strontium nennen, auf dieſelbe Weiſe dar, wie das Baryum. Es iſt dieſem in ſeinen phyſiſchen und chemiſchen Eigenſchaften ſehr ähnlich; unterſcheidet ſich jedoch dadurch, daß es der Löthrohrflamme eine rothe Farbe ertheilt. Auch will Clarke das Strontium vor dem Knallgasgebläſe mit ſilberweißer Farbe reducirt haben.

§. 204.

Strontiumoxyd, Strontian, Strontit.

(Sr. = 647, 28.)

Der ätzende Strontian wird im waſſerfreien Zuſtande aus dem kohlenſauren, oder ſalpeterſauren Strontian, und als Hydrat aus dem Schwefelſtrontium auf dieſelbe Weiſe dargeſtellt, wie der Baryt. (§. 200).

Der waſſerfreie Strontian iſt grau porös, von 3,000 bis 4,000 ſpec. Gewichte, ſchmeckt und reagirt alkaliſch wie der Baryt, läßt ſich nicht ſchmelzen, zieht an der Luft bald Feuchtigkeit und Kohlenſäure an, und verwandelt ſich mit Waſſer in ein weißes ſchmelzbares und kryſtalliſirbares Hydrat. Er unterſcheidet ſich vom Baryt durch geringere Auflöslichkeit in Waſſer, denn das kryſtalliſirte Strontian-Hydrat fodert nach Buchholz bei mittlerer Temperatur 50

Theile Waſſer zur Auflöſung und vom kochenden gegen 3 Theile.

Der waſſerfreie Strontian beſteht aus

		nach Berzelius	Stromeyer.
1 Äq. Sr	= 547,285	84,55	84,67
1 = O	= 100,000	15,45	15,33
	647,285	100,00	100,00

Es unterliegt keinem Zweifel, daß aus ſalpeterſaurem Strontian Strontium-Hyperoxyd auf dieſelbe Weiſe dargeſtellt werden könne, wie das Baryum-Hyperoxyd aus ſalpeterſaurem Baryt.

§. 205.
Strontianſalze.

So groß auch die Ähnlichkeit zwiſchen Strontium und Baryum im reinen und oxydirten Zuſtande für ſich betrachtet iſt, ſo unterſcheiden ſie ſich doch durch ihre Verbindungen mit Salzbildern und Säuren auffallend genug, daß ſie bei einiger Aufmerkſamkeit nicht mit einander verwechſelt werden können. Im Allgemeinen iſt die Affinität des Strontiums zu Salzbildern und des Strontians zu Säuren geringer als jene des Baryums und Baryts. Die Strontianſalze ſind in der Regel weniger ſchwer, denn während des ſpec. Gewichts des kryſtalliſirten ſchwefelſauren Baryts bis 4,470 und ſelbſt darüber geht, hat der ſchwefelſaure Strontian nur ein ſpec. Gewicht von 3,500 höchſtens von 3,900; während der kohlenſaure Baryt ein ſpec. Gewicht von 4,200 hat, wiegt das Strontiankarbonat nur 3,674, u. ſ. w. Ferner unterſcheiden ſich die Strontianſalze durch ihre Eigenſchaft der Flamme eine rothe Farbe zu ertheilen, endlich durch ihre Kryſtallgeſtalten und Auflöslichkeitsverhältniſſe, was folgende Beiſpiele beweiſen werden.

Das Strontiumchlorid (der ſalzſaure Strontian) kryſtalliſirt in langen ſechsſeitigen Nadeln, zerfließt in feuchter Luft, löſt ſich ſchon in drei Viertheilen ſeines Gewichts kalten Waſſers, in 6 Theilen gewöhnlichen Weingeiſts, und in 20 bis 24 Theilen abſoluten Alkohols bei mittlerer Temperatur; und dieſe alkoholiſchen Auflöſungen beſitzen die ausgezeichnete Eigenſchaft mit ſchöner karmoiſinrother Flamme zu brennen, was beim Barynmchlorid, das ſchuppig kryſtalliſirt, luftbeſtändig, ſchwieriger in Waſſer und im abſoluten faſt nicht auflöslich iſt, nicht ſtattfindet.

Der ſchwefelſaure Strontian (Cöleſtin) kryſtalliſirt in rhomboidalen Prismen und iſt im Waſſer, welche davon den 3840ſten Theil ſeines Gewichts aufnimmt, etwas löslich, was bei dem ſchwefelſauren Baryt nicht der Fall iſt.

Der kohlenſaure Strontian (Strontianit) kömmt nadelförmig oder in ſpitzigen ſechsſeitigen Prismen kryſtalliſirt vor, ſchlägt ſich künſtlich erzeugt als weißes zartes Pulver nieder, ſchmilzt in ſehr heftiger Weißglühhitze zu einem durchſichtigen Glaſe, und verliert dabei zum Theil die Kohlenſäure, auch iſt der kohlenſaure Strontian in 1536 Theilen kochenden Waſſers auflöslich, mithin unterſcheidet ſich derſelbe vom kohlenſauren Baryt ſchon durch ſeine größere Auflöslichkeit, indem letzterer über 2000 Theile Waſſer zur Auflöſung bedarf.

Der ſalpeterſaure Strontian kryſtalliſirt in Octaedern, auch in Prismen, iſt luftbeſtändig, in ungefähr ſeinem gleichen Gewichte Waſſer auflöslich, aber im Alkohol unauflöslich, und ertheilt der Flamme eine rothe Farbe.

Die Strontianſalze unterſcheiden ſich endlich von den Barytſalzen im Allgemeinen auch dadurch, daß ſie, weil das ſtöchiometriſche Gewicht des Strontiums bedeutend

kleiner iſt, als jenes das Baryums, bei gleichem Gewichte immer weniger Salzbaſis enthalten als die Barytſalze, was aus Folgendem leicht zu erſehen iſt.

Das Strontiumchlorid beſteht nach Davy aus 58 Procent Strontium und 42 Chlor, oder als ſalzſaurer Strontian genommen, nach Stromeyer 65,585 Strontian und 34,415 Salzſäure.

Der ſchwefelſaure Strontian enthält nach Kirwan, Clayfield, Henry und Klaproth 58 Procent Strontian und 42 Schwefelſäure, oder nach Stromeyer 57 Strontian und 43 Schwefelſäure.

Der kohlenſaure Strontian enthält nach Stromeyer 70,313 Strontian und 29,687 Kohlenſäure; nach Berard aber 73,6 Proc. Strontian und 26,4 Kohlenſäure.

Der phosphorſaure Strontian enthält nach Stromeyer 63,435 Proc. Strontian und 36,565 Phosphorſäure.

Der ſalpeterſaure Strontian beſteht nach Stromeyer aus 49,38 Proc. Strontian und 50,62 Salpeterſäure; nach Cooper aber aus 49,08 Strontian und 50,92 Salpeterſäure.

§. 206.

Schwefelſtrotium.

Das einfache Schwefelſtrontium wird aus dem ſchwefelſauren Strontian auf dieſelbe Weiſe erzeugt, wie das Schwefelbaryum aus Schwerſpath (§. 202). 100 Theile ſchwefelſauren Strontians geben 64 Schwefelſtrontium, welches weiß und körnig iſt, und aus 100 Strontium und 36 Schwefel beſteht (Berthier). Dieſes Schwefelſtrontium iſt in Waſſer auflöslich und eben ſo fähig noch mehr Schwefel aufzunehmen, wie dies bei dem Schwefelbaryum der Fall iſt.

§. 207.

Calcium, Kalkmetall. (Ca = 256,019)

Geſchichte und Vorkommen. Unter allen Metalloiden der Alkalien und alkaliſchen Erden kömmt das Calcium am häufigſten und in allen Gegenden und durch alle Naturreiche verbreitet auf unſerer Erde vor, und zwar größtentheils mit Sauerſtoff und Säuren verbunden z. B. als kohlenſaurer Kalk (Kalkſpath, Kalkſtein, Marmor, Kreide ꝛc.), als ſchwefelſaurer Kalk (Gyps), phosphorſaurer Kalk (Phosphorit, Knochenerde ꝛc.) Außerdem kommen, vorzüglich in der organiſchen Natur noch verſchiedene andere Kalkſalze ſehr häufig vor, z. B. oxalſaurer, äpfelſaurer, eſſigſaurer, weinſteinſaurer Kalk u. ſ. w. Unter den Haloidſalzen kömmt das Calciumflourid (Flußſpath) ſehr häufig im Mineralreiche vor; auch das Calciumchlorid (ſalzſaurer Kalk findet ſich im Meerwaſſer im Steinſalze, in Salzſoolen, in Mineralquellen, ſo wie auch in thieriſchen und vegetabiliſchen Säften.

Darſtellung und Eigenſchaften. Davy hat aus dem reinen Kalke des Calcium auf dieſelbe Weiſe dargeſtellt, wie das Baryum aus dem reinen Baryt (§. 199). Es iſt weißer und glänzender als das Baryum, bei mittlerer Temperatur feſt, ſchwerer als Waſſer, übrigens wie alle dieſe Metalloide im höchſten Grade oxydirbar.

§. 208.

Calciumoxyd, Kalk, Kalkerde.

$(\dot{Ca} = 356,019)$.

Das Verhalten des Calciums zum Sauerſtoff kömmt ſehr mit dem des Baryums, Strontiums und der anderen Metalloide überein; es verbindet ſich nämlich damit ebenfalls in drei verſchiedenen Verhältniſſen, und bildet ein Suboxyd, Oxyd und Hyperoxyd, wovon jedoch nur das

mittlere aus 1 Äq. Ca und 1 Äq. O wichtig und unter dem Namen Kalk oder Kalkerde allgemein bekannt iſt.

Der Kalk wird aus dem natürlichen kohlenſauren Kalk durchs Ausglühen im Kalkofen gewöhnlich im Flammenfeuer im Großen dargeſtellt, was ſich darauf gründet, daß derſelbe, ohne ſchmelzbar zu ſeyn, ſeine Kohlenſäure in der Glühhitze fahren läßt, beſonders wenn kohlenſtoffhaltige Flamme darauf einwirkt. Da indeſſen der für techniſche Zwecke in den Kalköfen aus verſchiedenen Kalkſteinen gebrannte Kalk ſelten ganz rein iſt, und oft Antheile von Magneſia, Eiſenoxyd, Manganoxyd, Thon- und Kieſelerde ꝛc. enthält, ſo muß man ſich, wenn man ganz reinen ätzenden Kalk haben will, denſelben ſelbſt brennen, nämlich aus reinem Kalkſpath oder weißem Marmor, den man als gröbliche Stücke in einem gutziehenden Windofen auf Kohlen legt, und eine Stunde lang einer ſtarken Glühhitze ausſetzt. Nach dem Erkalten werden die Stücke von der anhängenden Aſche gereiniget, und in einer luftdicht zu verſchließenden Flaſche aufbewahrt, wenn das Feuer zu ſchwach, oder nicht anhaltend genug war, ſo kann der Kalk von auſſen gebrannt, im Innern aber noch kohlenſauer ſeyn, was man leicht findet. Wenn man einige der größern Stücke entzwei ſchlägt, und mit einer Säure prüft. Aus thieriſchem kohlenſauren Kalk z. B. aus Auſterſchalen kann man auf dieſe Weiſe ebenfalls einen beinahe reinen Kalk brennen, welcher nur eine ſehr geringe Menge phosphorſauren Kalk, bisweilen auch eine Spur von Schwefelcalcium enthält. Wenn man das Brennen des Kalkes in einem bedeckten Tiegel vornimmt, um das Verunreinigen deſſelben mit Aſche zu verhindern, ſo iſt eine weit ſtärkere und anhaltendere Hitze nöthig, um alle Kohlenſäure zu verflüchtigen, als im freien Feuer, ja es kann, wenn der kohlenſaure Kalk bei abgehaltener Luft ſehr raſch zum Glühen erhitzt wird, ſo daß das Waſſer aus dem Kalkcarbonat

ſchnell ausgetrieben wird, die Kohlenſäure ſo feſt gebunden zurückbleiben, daß der kohlenſaure Kalk bei heftiger Hitze eine Zuſammenſinterung und anfangende Schmelzung erleidet (todtgebrannt wird) ohne zerſetzt zu werden, wie dieſes bei dem kohlenſauren Baryt der Fall iſt. Wenn aber der Kalk im freien Feuer gebrannt wird, ſo begünſtiget ſowohl der Waſſerdampf, als auch die Kohle, welche Kohlenoxydgas erzeugt, die Zerſetzung des kohlenſauren Kalks. Das ſogenannte Todtbrennen des Kalkes in den Kalköfen rührt indeſſen ſelten von der eben erwähnten Urſache her, meiſtens iſt es unreiner mit Kieſelerde und Thonerde verbundener Kalk, welcher eine Zuſammenſinterung oder oberflächliche Schmelzung erleidet.

Gut gebrannter reiner Kalk iſt blendend weiß, leicht zerreiblich, von 2,300 ſpec. Gew. von alkaliſchem Geſchmack, unſchmelzbar, ſtark phosphoreſcirend und feuerbeſtändig. Er beſteht aus

				Nach Berzelius	Davy
1 Äq.	Ca	=	256,019	71,91	72,8
1 „	O	=	100,000	28,09	27,2
			356,019	100,00	100,0

Mit 1 Drittel Waſſer beſprengt, zerfällt der Kalk unter ſtarker Erhitzung, Phosphoreſcenz und Entwicklung eines reitzenden alkaliſchen Geruchs zu einem ſehr lockern und zarten weißen Pulver (Kalkhydrat); wenn man ihn aber in Stücken mit Waſſer begießt, ſo zerfällt das ſich bildende Hydrat gewöhnlich nicht ſo leicht in Pulver.

An der Luft zieht er von ſelbſt Waſſer und Kohlenſäure an, und zerfällt zu Pulver; in Salzſäure muß er ſich ohne Aufbrauſen vollkommen auflöſen, und dieſe Solution darf auf Zuſatz von ätzendem Ammoniak im Überſchuſſe keinen Niederſchlag geben.

Die Affinität des Kalkes zum Waſſer iſt zwar ſehr groß, allein doch geringer als bei dem Baryt, denn wenn

trocknes Kalkhydrat zum ſtarken Glühen erhitzt wird, ſo läßt ſich das Waſſer wieder vollkommen austreiben, allein bei dunkler Rothglühhitze wird daſſelbe feſt zurückgehalten. Daher läßt ſich ein einfaches Kalkhydrat aus 1 Äq. Kalk und 1 Äq. Waſſer dadurch erzeugen, daß man den durchs Beſprengen mit Waſſer zu Pulver zerfallnen (gelöſchten), oder mit noch mehr Waſſer zu einem Brei angerührten Kalk in einem Tiegel mäßig erhitzt, um das überſchüſſig zugeſetzte Waſſer wieder zu verflüchtigen. Wenn man dieſes einfache Kalkhydrat, welches ein weißes trocknes Pulver iſt, in Waſſer rührt, ſo löſt es ſich zum Theil auf, und der unaufgelöſte Antheil bleibt einige Zeit im Waſſer ſchwebend, und bildet die ſogenannte Kalkmilch. Zur vollſtändigen Auflöſung braucht nach Dalton 1 Theil

	reiner Kalk;	trocknes Kalkhydrat	
bei 15°, 6 C	778	584	Theile Waſſer
54°, 4 C	972	729	
100°, C	1270	950	

Nach Phillips löſt ſich ein Theil ätzender Kalk bei 0° in 656 bei 15° in 752 und endlich bei 100° 1280 Theilen Waſſers auf, und das bei 0° geſättigte Kalkwaſſer ſetzt beim Erhitzen viel Kalkhydrat in kleinen Kryſtallen ab.

Es iſt alſo merkwürdig, daß der Kalk im kalten Waſſer leichter auflöslich iſt als im heißen, was theils davon herzurühren ſcheint, daß durch die Affinität des Waſſers zur Wärme, und durch die Neigung deſſelben ſich damit dampfförmig zu verflüchtigen, jene zum Kalke geſchwächt wird, und theils davon, daß die Neigung des Kalks mit 1 Äq. Waſſer ein kryſtalliſirbares Hydrat zu bilden bei höherer Temperatur überwiegend wird, ſo daß ſich dieſes Hydrat beim Erhitzen des Kalkwaſſers niederſchlägt. Dieſes kryſtalliniſche Kalkhydrat kann man entweder durchs Erhitzen und Abdampfen des in Kälte geſätligten Kalkwaſ-

ſers in einer Retorte, ſo daß die Kohlenſäure der Luft nicht darauf wirkt, oder nach Gay Luſſac dadurch erhalten, daß man unter eine mit Queckſilber geſperrte Glocke eine Schale Kalkwaſſer und ein offenes Gefäß mit conc. Schwefelſäure ſtellt, ſo daß letztere das Waſſer nach und nach anzieht. Zu dieſem Zwecke muß die Säure erneuert werden, ſobald ſie nachläßt Waſſer anzuziehen. Auf dieſe Weiſe erhält man das Kalkhydrat in durchſichtigen regelmäßig ſechsſeitigen Prismen mit geraden Endflächen, oder auch in ſechsſeitigen Tafeln, welche beſtehen aus

			nach Berzelius	Gay Luſſac
1 Äq.	$\dot{Ca}$	= 356,019	75,5	76,25
1 „	$\dot{\underline{H}}$	= 112,479	24,5	23,75
		498,518	100,0	100,00

Dieſes einfache Hydrat löſt ſich in 580 bis 600 Theilen kalten Waſſers vollſtändig auf und bildet das Kalkwaſſer, welches völlig klar und ungefärbt und alkaliſch von Geſchmack und Reaction iſt, an der Luft ſehr bald mit einem Häutchen von kohlenſaurem Kalk bedeckt wird, welches ſich zu Boden ſenkt, und immer wieder einem neuen Häutchen Platz macht, ſo daß nach einiger Zeit beinahe aller Kalk in Carbonat verwandelt iſt.

§. 209.

Kalkſalze.

Die Affinität des Calciums zu den Salzbildern und des Kalkes zu den Säuren ſteht mit jener des Strontiums und Strontians beinahe auf gleicher Stufe, und im Allgemeinen haben die Kalkſalze mit den Strontianſalzen die größte Ähnlichkeit, denn auch die meiſten Kalkſalze ſind leicht kryſtalliſirbar, und ſchwerauflöslich im Waſſer, z. B. das Calcium-Fluorid, das Kalk-Carbonat, Sulfat und Sulfit, das Phosphat, Jodat, Arſeniat und Arſenit, das Borat, Oxalat, Tartarat, Citrat u. ſ. w.;

alle dieſe Kalkſalze ſind ſchwerauflöslich oder unauflöslich im Waſſer, aber auflöslich in Salpeterſäure und Salzſäure, wie die gleichnamigen Strontianſalze. Unter den in Waſſer leicht auflöslichen Kalkſalzen ſind die ausgezeichnetſten das Calcium-Chlorid, Bromid und Jodid, das Kalk-Nitrat und Acetat, wie dieſes auch bei den Strontianſalzen der Fall iſt. Endlich gehört noch zur großen Ähnlichkeit zwiſchen Kalk und Strontian dieſes, daß auch das Calcium-Chlorid (ſalzſaurer Kalk) in Alkohol auflöslich iſt, und demſelben die Eigenſchaft ertheilt, mit röthlicher Flamme zu brennen. Doch ungeachtet dieſer Ähnlichkeiten unterſcheiden ſich die Kalkſalze auffallend und weſentlich genug, um nicht verwechſelt werden zu können. Wenn z. B. auch die alkoholiſche Auflöſung des Calciumchlorids mit röthlicher Flamme brennt, ſo iſt die Farbe der Flamme doch immer mehr ins Gelbliche ſpielend und nie ſo rein und intenſiv carmoiſinroth wie bei der durch Strontionchlorid ertheilten Färbung. Ferners haben die Kalkſalze durchaus ein geringeres ſpecifiſches Gewicht, als die Strontianſalze, und bei gleicher Menge des Salzbilders oder der Säure ein auffallend geringeres Verhältniß der Baſis; endlich unterſcheiden ſich die Kalkſalze durch ihre Kryſtalliſations- und Auflöslichkeits-Verhältniſſe ſo wie auch durch mehrere andere Eigenſchaften ſowohl von den Salzen des Strontians, als auch aller übrigen Salzbaſen ſehr auffallend, wie aus folgender ſpeciellern Auseinanderſetzung leicht erſichtlich iſt.

Haloidſalze.

1. Calciumchlorid (Chlorcalcium, ſalzſaurer Kalk). Dieſes Salz findet ſich ſehr häufig in der Mutterlauge von Salzſoolen und in Mineralwaſſern. Auch wird es bei chemiſchen Arbeiten nicht ſelten als Nebenproduct gewonnen, vorzüglich bei der Entwicklung des reinen und kohlenſauren Ammoniaks aus Salmiak und ätzend. oder

kohlenſ. Kalk, weshalb man dieſes Salz ehedem fixen Salmiak (Sal ammoniacum fixum) genannt hatte. Wenn man eine bis zur Syrupsconſiſtenz abgedampfte Auflöſung des Kalkchlorids langſam erkalten läßt, ſo kryſtalliſirt es in anſehnlichen geſtreiften ſechsſeitigen Prismen, welche glasartig glänzend, durchſichtig, bitterlich ſcharf von Geſchmack und an der Luft ſehr zerfließlich ſind. Dieſes Salz löſt ſich ungemein leicht und faſt in allen Verhältniſſen in Waſſer und Alkohol auf; auch ſchmilzt es bei mäßiger Wärme im eigenen Kryſtallwaſſer; endlich trocknet das zerſchmolzene Salz aus, und kömmt erſt bei höherer Temperatur als waſſerfreies Calciumchlorid neuerdings im Fluß ohne ſich zu zerſetzen. Auch das geſchmolzene und völlig waſſerfreie Calciumchlorid zeichnet ſich durch große Waſſeranziehungskraft aus, und wird deßhalb vorzugsweiſe als Entwäſſerungsmittel gebraucht.

Im waſſerfreien Zuſtande beſteht das Calciumchlorid aus

			nach Ure	Döbereiner.
1 Äq.	Ca	= 256,019	36,7	38,46
1 ⸗	Cl	= 442,650	63,3	61,54
		698,669	100,0	100,00

Oder nach der frühern Theorie aus

	nach Berzelius	Marcet	Wenzel
Kalk . . .	51,117	50,77	49
Salzſäure .	48,883	49,23	51
	100,000	100,00	100

Im kryſtalliſirten Zuſtande enthält das Calciumchlorid nach Berzelius 49 Procent oder 6 Äq. Waſſer.

Wenn man eine conc. Auflöſung von Caliumchlorid mit ätzendem Kalk kocht, ſo löſt ſich ein Theil des letzteren auf, und es kryſtalliſirt ein Salz in langen feinen Nadeln, welches man gewöhnlich für einen baſiſchen ſalzſau-

ren Kalk anſieht; nach Roſe beſteht dieſes Salz aus 41,226 Procent Kalk, 9,690 Salzſäure und 49,084 Waſſer. Durch Behandlung mit Waſſer und Alkohol wird es zerſetzt, indem ſich einfaches Calciumchlorid auflöſt. Der baſiſche ſalzſaure Kalk, den man auch für eine Verbindung des Calciumchlorids mit Kalk halten kann, wird gewöhnlich zufällig aus dem Rückſtande von der Deſtillation des Ammoniaks nach Anwendung eines Überſchuſſes an Kalk erhalten.

2. Calciumbromid (Bromcalcium Hydrobromſaurer Kalk). Läßt man Bromdampf über rothglühenden ätzenden Kalk ſtreichen, ſo kömmt dieſer ins Weisglühen, es entwickelt ſich der Sauerſtoff des Kalkes gasförmig, und das rückſtändige Product iſt Calciumbromid (Balard) welches in Waſſer auflöslich iſt, und auch dadurch erzeugt werden kann, daß man Brom mit Kalkmilch ſchüttelt, oder Hydrobromſäure mit Kalk neutraliſirt. Übrigens iſt dieſes Salz, welches viele Ähnlichkeit mit dem Calciumchlorid beſitzt, noch wenig unterſucht.

3. Calciumjodid (Jodcalcium, hydrjodſaurer Kalk) Joddampf über glühenden Kalk geleitet, entwickelt nach Gay Luſſac kein Sauerſtoffgas; die erhaltene Verbindung iſt in Waſſer auflöslich, reagirt alkaliſch, und giebt bei ſtarker Glühhitze das Jod wieder dampfförmig von ſich, woraus ſich ergiebt, daß die Affinität des Calciums in der Glühhitze zu Sauerſtoff größer iſt als zu Jod. Indeſſen läßt ſich Calciumjodid mit Hülfe der doppelten Wahlverwandtſchaft durch Sättigung der Hydrjodſäure mit Kalk und Abdampfung der Flüſſigkeit bis zur Trockne leicht darſtellen. Auch dieſes Salz hat einige Ähnlichkeit mit Calciumchlorid, iſt weiß ſchmelzbar, und an der Luft ſehr zerfließlich.

4. Calciumfluorid (Fluorcalcium, flußſaurer Kalk, Flußſpath) kömmt in ſehr ſchönen Würfeln, auch in

Oktaedern, kryſtalliſirt im Mineralreiche vor, macht auch nach Berzelius einen ſehr geringen Beſtandtheil der menſchlichen Zähne und des menſchlichen Harns aus. Künſtlich läßt ſich dieſes Salz am beſten durch Sättigung des Kalkes mit reiner Flußſäure darſtellen. Auch bildet es ſich durch doppelte Wahlverwandtſchaft, wenn man Kaliumfluorid mit Calciumchlorid zuſammen miſcht. Das Calciumfluorid gerinnt dabei als eine opaliſirende ſehr aufgequollene Gallerte, welche ſchwierig auszuwaſchen iſt. Wenn die ganze Maſſe abgedampft und dann ausgewaſchen wird, ſo erhält man das Calciumfluorid als ein weißes körniges Pulver. Wird zu einer neutralen Auflöſung eines Kalkſalzes reine Flußſäure gemiſcht, ſo erfolgt eine theilweiſe Zerſetzung des Kalkſalzes, und es ſchlägt ſich Calciumfluorid flockig nieder; allein die dadurch freiwerdende Säure des Kalkſalzes wirkt immer wieder zerſetzend und auflöſend darauf ein, ſo daß es nicht möglich iſt, durch freie Flußſäure alles aufgelöſte Calcium niederzuſchlagen, weil das Calciumfluorid in Säuren auflöslich iſt. Vom Waſſer hingegen wird es nicht aufgelöſt, daher iſt es auch geſchmacklos. In der Glühhitze (vor dem Löthrohre) erleidet dieſes Salz eine anfangende Schmelzung, bleibt aber doch im Ganzen unſchmelzbar zurück, indem ſich ein Theil Fluor verflüchtiget. Das Calciumfluorid beſteht aus

			nach Davy
1 Äq.	Ca	= 256,019	53,313
1 „	Fl	= 233,800	46,687
		489,819	100,000

oder aus

	nach Berzelius	Davy	Klaproth
Kalk	72,6855	72,7	67,75
Flußſäure .	27,3145	27,3	32,25
	100,0000	100,0	100,00.

5. Calciumkyanid (Kyancalcium, hydrokyanſaurer Kalk, blauſaurer Kalk) durch Glühen thieriſcher Kohle mit Kalk, oder durch Auflöſen des Kalkes in wäſſeriger Hydrokyanſäure erzeugt, iſt in Waſſer auflöslich, und wird durch Kohlenſäure zerſetzt.

6. Calciumſchwefelkyanid (ſchwefelblauſaurer Kalk) iſt in Waſſer und Weingeiſt auflöslich, kryſtalliſirt aus der alkoholiſchen Auflöſung, zerfließt an der Luft.

7. Calcium-Eiſenkyanid (Eiſenblauſaurer Kalk). Durchs Kochen des Eiſenkyanids (blauſauren Eiſens, Pariſerblau) mit Kalkmilch. Die filtrirte Auflöſung reagirt, wenn ſie überſchüſſigen Kalk enthält, alkaliſch und zieht Kohlenſäure aus der Luft an. Nachdem ſich aller überflüſſige Kalk als Carbonat niedergeſchlagen, und die Flüſſigkeit neutral geworden iſt, wird ſie noch einmal filtrirt, und zur Syrupsconſyſtenz abgedampft. Es kryſtalliſirt beim Erkalten ein Salz in blaßgelben rhomboidalen Prismen, von einem unangenehmen bittern Geſchmack, und nach Berzelius zuſammengeſetzt aus 22,45 Procent Kalk und 13,69 Eiſenoxydul; welches nach Berzelius 22,45 Proc. Kalk und 13,69 Eiſenoxydul enthält, aber wahrſcheinlicher aus Kyanogen, Calcium, Eiſen und Waſſer beſteht. Bei mäßigem Erhitzen entwickelt ſich daraus das Waſſer, und das Salz verwandelt ſich erſt dadurch in reines Calcium-Eiſenkyanid (Kyaneiſen-Calcium), welches nach Berzelius aus 28,08 Proc. Calcium, 18,50 Eiſen und 53,42 Kyan beſteht.

Sauerſtoffſalze.

1. Kohlenſaurer Kalk (Kalkcarbonat) findet ſich in großer Menge in der Natur als Kalkſpath, Marmor, Kalkſtein, Tropfſtein, Kreide, Mergel u. ſ. w.; ferner in den Schalen der Conchilien, in den Eierſchalen, in Kno-

chen ꝛc. Auch wird der kohlenſaure Kalk häufig als chemiſches Nebenprodukt erzeugt. Der weiße Marmor und die zwiſchen Kohlen gebrannten und hierauf längere Zeit der Luft ausgeſetzten Auſternſchalen ſind beinahe reiner kohlenſaurer Kalk, indem die Auſterſchalen nach Buchholz kaum 1 Procent phosphorſauren Kalk enthalten. Will man ſich aber ganz chemiſch reinen kohlenſauren Kalk bereiten, ſo kann man die gebrannten Auſterſchalen in Salzſäure auflöſen, die Solution mit ätzendem Ammoniak verſetzen um den phosphorſauren Kalk zu fällen und hierauf aus der filtrirten Flüſſigkeit den Kalk mit kohlenſaurem Ammoniak fällen. Dieſer künſtlich bereitete kohlenſaure Kalk erſcheint als ein blendend weißes feines Pulver. So wie ihn aber die Natur im Großen als Kalkſpath erzeugt, kömmt derſelbe als ſtumpfes Rhomboeder und in einer großen Menge daraus abgeleiteter Kryſtallgeſtalten vor. Sein ſpecifiſches Gewicht im kryſtalliſirten Zuſtande iſt 2,700; er iſt geſchmacklos, weil er im Waſſer beinahe unauflöslich iſt, wenigſtens erfordert er gegen 2000 Theile kaltes Waſſer zur Solution, welche ſchwach alkaliſch reagirt. An der Luft und unter Einfluß einer kohlenſtoffhaltigen Flamme geglüht, verliert er ſeine Kohlenſäure ziemlich leicht, allein in einer porzellänernen Retorte oder in einem bedeckten Schmelztiegel raſch bis zum Weißglühen erhitzt, verliert er nur einen Theil ſeiner Kohlenſäure, und ſintert zu einer harten Maſſe zuſammen. Der reine kohlenſaure Kalk beſteht aus

			nach Berzelius	Stromeyer.
1 Äq.	$\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}$	= 356,019	56,4	56,35
1 „	$\dot{\mathrm{C}}$	= 276,437	43,6	43,65
		632,456	100,0	100,00

Damit ſtimmen auch die Analyſen verſchiedener andern Chemiker z. B. v. Ure, Thenard, Marcet und

Thomſon vollkommen oder doch wenigſtens ſehr nahe überein.

Dieſer einfache kohlenſaure Kalk löſt ſich in kohlenſaurem Waſſer ſehr leicht und in bedeutender Menge, und ſtellt dann einen doppelkohlenſauren Kalk dar, welcher im Quell= und Brunnenwaſſer häufig vorkömmt, woraus jedoch an der Luft und beim Erhitzen der Kohlenſäure=Überſchuß ſehr leicht wieder entweicht, und einfaches Kalkcarbornat niederfällt. Darauf gründet ſich die Bildung des Tropfſteins, des Pfannenſteins und der kalkerdigen Incruſtationen.

2. Schwefelſaurer Kalk (Kalkſulfat) kömmt im Mineralreiche in zwei verſchiedenen Hauptzuſtänden, nämlich a) waſſerfrei und b) als Hydrat in ſehr großer Menge vor. Der waſſerfreie kömmt in Steinſalzgebirgen würfelförmig oder als rechtwinkliche vierſeitige Prismen kryſtalliſirt vor, hat ein ſpec. Gew. von 2,960 und iſt den Mineralogen unter dem Namen Anhydrit, oder Muriacit bekannt. Künſtlich läßt ſich der waſſerfreie ſchwefelſaure Kalk kaum anderſt als in Geſtalt eines weißen Pulvers darſtellen, nämlich durch Ausglühen des Hydrats. In ſehr ſtarker Glühhitze läßt ſich dieſes Salz zu einer undurchſichtigen Maſſe ſchmelzen; durch Einwirkung kohlenſtoffiger Subſtanzen wird es dabei in Schwefelcalium verwandelt.

Der ſchwefelſaure Kalk als Hydrat findet ſich in weit größern Maſſen im Mineralreiche, und iſt unter dem Namen Gyps, Alabaſter, Selenit, Fraueneis, Marienglas, Lapis specularis bekannt. Er kömmt häufig kryſtalliſirt vor in rhomboidalen vierſeitigen auch in ſechsſeitigen Prismen oder tafelförmig, und läßt ſich auch künſtlich kryſtalliſirt darſtellen, nämlich aus der wäſſerigen Auflöſung, jedoch gewöhnlich als kleine nadelförmige Prismen. Er iſt glasartig glänzend, durchſichtig,

von 2,320 bis 2,400 ſpec. Gew., von einem ſchwachen ſalzigen Geſchmacke und im Waſſer ſehr ſchwer auflöslich, denn es fodert 1 Thl. ſchwefelſauren Kalkes 460 Theile Waſſer zur Auflöſung; nach Gieſe aber nur 380 kaltes und 385 kochendes Waſſer. Bei ſchwacher Glühhitze verliert der Gyps einen Theil ſeines Waſſers und erlangt dadurch die Eigenſchaft, wieder eben ſo viel Waſſer aufzunehmen und damit zu einer zuſammenhängenden Maſſe zu erhärten; darauf gründet ſich die Anwendung des natürlichen ſchwefelſauren Kalks zur Gypsbrennerei und in den architectoniſchen und plaſtiſchen Künſten. Bei ſtärkerer Glühhitze verliert er die Eigenſchaft mit Waſſer zu erhärten.

Der waſſerfreie ſchwefelſaure Kalk beſteht aus

		nach Berzelius	Klaproth.
1 Äq.	$\dot{Ca}$ = 356.019	42	42,43
1 „	$\dddot{S}$ = 501,165	58	57,57
	857,184	100	100,00

Die Analyſen von Kirwan, Bergmann, Bucholz, Chenevix, und Thomſon ſtimmen damit ziemlich nahe zuſammen.

Der Gyps, oder das Hydrat des ſchwefelſauren Kalks beſteht aus

		nach Bucholz	Klaproth	Berthier.
1 Äq.	$\dot{Ca}$ = 356,019	33	33,0	32,8
1 „	$\dddot{S}$ = 501,165	46	45,5	45,2
2 „	$\dot{H}$ = 224,958	21	21,5	22,0
	1082,142	100	100,0	100,0

3. Schwefelichtſaurer Kalk bildet ſich bei der Sättigung des Kalkwaſſers mit ſchwefelichter Säure, iſt in 800 Waſſer auflöslich, wird von freier ſchweflichter Säure leichter aufgelöſt.

4. Phosphorſaurer Kalk. Dieſes Salz iſt beſonders wichtig, weil es in allen Naturreichen ſehr häufig

vorkömmt. Wir unterſcheiden davon drei bis vier verſchiedene Abſtuffungen; nämlich

a) Einfachen phosphorſauren Kalk: dieſer bildet ſich am beſten auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft durch Zerſetzung eines einfachen auflöslichen Kalkſalzes mit einfachem phosphorſauren Natron, es fällt als kryſtalliniſches Pulver nieder, welches im Waſſer unauflöslich iſt, durch Säuren aber leicht zerſetzt und aufgelöſt wird; vor dem Löthrohre iſt dieſes Salz unſchmelzbar. Es beſteht im ausgeglühten waſſerfreien Zuſtand aus

			nach Berzelius.
1 Äq.	$\dot{\mathrm{Ca}}$	= 712,038 . . .	45,81
1 „	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{\mathrm{P}}}$	= 892,310 . . .	54,19
		1312,00	100,00

Als Hydrat enthält es noch 2 Äq. Waſſer, alſo in 100 Theilen 35,42 $\dot{\mathrm{Ca}}$. 41,90 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{\mathrm{P}}}$ und 22,68 $\dot{\underline{\mathrm{H}}}$.

b) Baſiſchen phosphorſauren Kalk findet man im Mineralreiche als Apatit oder Spargelſtein, und in der Knochenerde ſo wie auch in andern thieriſchen Theilen; er läßt ſich künſtlich dadurch darſtellen, daß man ſalzſauren Kalk mit baſiſchem phosphorſauren Ammoniak oder auch mit einfachem phosphorſauren Ammoniak im Überſchuße präcipitirt, wobei die Flüſſigkeit ſauer reagirend zurück bleibt; oder wenn man einfachen phosphorſauren Kalk mit ſalzſaurem Kalk vermiſcht, erhitzt und dann mit Waſſer auswäſcht. Dieſes Salz kömmt in ſechsſeitigen Prismen kryſtalliſirt im Mineralreiche vor, und iſt gleichfalls in der gewöhnlichen Löthrohrflamme unſchmelzbar, in Salzſäure und Salpeterſäure unſchmelzbar. Es beſteht aus

			natürlich			künſtlich
			nach Vauquelin	Klaproth		Fuchs
3 Äq.	$\dot{\mathrm{Ca}}$	= 1068,057	54,28	53,75	55	54,74
1 „	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{\mathrm{P}}}$	= 892,310	45,72	46,25	45	45,26
		1960,367	100,00	100,00	100	100,00

c) Saurer phosphorſaurer Kalk. Wenn man einfachphosphorſauren Kalk mit einer wäſſerigen Auflöſung der Phosphorſäure in Digeſtion ſetzt, ſo nimmt die Säure ſo viel phosphorſauren Kalk auf, daß deſſen Säure genau ſo viel wiegt, wie die angewandte Säure ſelbſt. Dieſes ſaure Salz ſcheint ſich auch zu bilden, wenn dem einfachen Kalkphosphate durch eine andere Säure ein Antheil Kalk entzogen wird. Es iſt im Waſſer auflöslich, kryſtalliſirt beim Abdampfen in Schuppen oder Blättchen, beſitzt einen ſtechend ſauren Geſchmack, zieht an der Luft etwas Feuchtigkeit an, und iſt vor dem Löthrohre ſchmelzbar. Es ſcheint 1 Äq $\dot{Ca}$ und Äq. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{P}}$ = oder 28 Procent Kalk und 71 Phosphorſäure zu enthalten.

Wenn man eine wäſſerige Auflöſung des ſauren oder überſauren phosphorſauren Kalks mit Alkohol vermiſcht, ſo ſchlägt ſich ein Salz nieder, welches gleichfalls das Lakmus röthet, und ſich nur zum Theil im Waſſer löſt (Berzelius); es enthält vielleicht auf 3 Äq. $\dot{Ca}$ 2 Äq $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

5. Salpeterſaurer Kalk (Kalkſalpeter) findet ſich im Kalktuff, an Mauern und in einigen Mineral- und Brunnenwäſſern, in Salpeterplantagen u. ſ. w., kryſtalliſirt in ſechsſeitigen pyramidenförmig zugeſpitzten Prismen, wird aber gewöhnlich durchs Abdampfen der Auflöſung als eine weiße unregelmäßige Salzmaſſe erhalten, welche wie mehrere andere Kalkſalze die Eigenſchaft beſitzt, durch Inſolation zu phosphoreſciren (Balduins Phosphor). Dieſes Salz hat einen ſcharfen Geſchmack, iſt an der Luft zerfließlich, löſt ſich in dem vierten Theile ſeines Gewichts Waſſer; auch iſt es in Alkohol auflöslich. In der Hitze ſchmilzt es leicht, und mit brennbaren Körpern verpufft es nur ſchwach. Der ſalpeterſaure Kalk wird gewöhnlich zur Erzeugung des Kaliſalpeters verwendet. Er beſteht aus

		nach Wenzel.	Longchamp.
1 Äq. $\dot{\text{Ca}}$	= 356,019	. . . 33,8	. . . 34,885
" $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\underline{\text{N}}}$	= 677,036	. . . 66,2	. . . 65,115
	1033,055	100,0	100,000

6. Chlorkalk (Kalkchlorür, chlorichtſaurer Kalk). Dieſe Verbindung aus Calcium, Chlor und Sauerſtoff (und Waſſer) wird jetzt ſtatt freiem Chlor zur Zerſtörung von Farben, Gerüchen, Miasmen u. ſ. w. in verſchiedenen Gewerben und in der Medicin häufig angewendet und iſt unter dem Namen Bleichpulver bekannt. Tennant in Glasgow machte auf dieſe Verbindung zuerſt aufmerkſam, und erhielt darauf im Jahre 1799 ein Engliſches Patent. Seitdem ſind darüber viele Verſuche angeſtellt und verſchiedene Theorien ausgeſprochen worden. Die hauptſächlichſten Thatſachen über Bildung und Eigenſchaften des Chlorkalks ſind folgende:

Völlig waſſerfreier Kalk iſt nicht fähig ſich mit Chlor zu verbinden; allein im Zuſtande eines Hydrats, ſey es im trokmen Zuſtande (gelöſchter Kalk), oder als Kalkbrei, Kalkmilch oder Kalkwaſſer, wo das Waſſer nur als Anneigungs- oder Bindemittel zu wirken ſcheint, abſorbirt 1 Äq. (356 Gewichtstheile) Kalk wenigſtens 1 Äq. (221 Gew.) Chlor. Wenn dieſer trockne oder nur feuchte Chlorkalk in Waſſer aufgelöſt wird, ſo verliert er die Hälfte ſeines Kalkes, welcher unauflöslich niederfällt, indem ſich eine Verbindung von 1 Äq. (356) Kalk mit einem Doppeläquivalent (442 Gew.) Chlor in Waſſer auflöſt.

Die Bereitung des trocknen Chlorkalks beſteht hauptſächlich darin, daß man den Kalk zuerſt mit Waſſer befeuchtet (löſcht) und zu Pulver zerfallen läßt, hierauf 100 bis 125 Theile dieſes Kalkhydrats noch mit 10 bis 12 Theilen Waſſer befeuchtet, damit die Abſorption des Chlors in reichlicherer Menge erfolgt, und dieſes Kalkpulver in einem ſchicklichen Apparat mit Chlorgas ſättiget, welches aus 100

Theilen Kochſalz und 60 bis 80 Theilen Braunſtein mit 120 bis 166 conc. Schwefelſäure, die vor der Anwendung mit der Hälfte ihres Gewichts Waſſer verdünnt werden muß, entwickelt wird. Man kann übrigens das Chlor auch aus freier Salzſäure mittelſt Braunſtein entwickeln, was in mehr als einer Hinſicht vortheilhafter iſt. Im Kleinen iſt der Gasentwicklungs-Apparat eine gläſerne Retorte und die Vorlage ein mit dem feuchten Kalkhydrat angefüllter Glascylinder, in welchen das Chlorgas mittelſt einer Glasröhre bis auf den Boden deſſelben geleitet wird, ſo daß ſich der Kalk von unten herauf mit Chlor ſättiget. Im Großen aber wird das Chlorgas in einem bleiernen Apparate entwickelt, und durch bleierne Röhren in gemauerte Kammern geleitet, in welchen das feuchte Kalkhydrat auf Bretern zu dünnen Lagen ausgebreitet iſt. Es iſt dabei ſehr dafür zu ſorgen, daß das Chlor langſam entwickelt, und der Kalk, deſſen Temperatur durch die Verdichtung des Chlorgaſes ſehr erhöhet wird, möglichſt kalt gehalten werde, weil ſich der Chlorkalk bei höherer Temperatur in Sauerſtoffgas und Chlorcalcium (ſalzſauren Kalk) zerſetzt.

Leitet man Chlorgas in möglichſt kalt gehaltene Kalkmilch, ſo wird davon noch eine größere Menge abſorbirt als vom trocknen oder wenig befeuchteten Kalkhydrate.

Der Chlorkalk ſtellt ein weißes etwas feuchtes Pulver dar; er hat einen Chlor-ähnlichen doch weit weniger reizenden Geruch und einen herben Geſchmack. Er beſteht

aus 2 Äq	$\dot{Ca}$	= 712,038	. . .	61,7
2 "	Cl	= 442,650	. . .	38,3
		1604,348		100,0

Das Chlor iſt darin nur ſehr locker gebunden, ſo daß es daraus von den ſchwächſten Säuren und ſelbſt von der Kohlenſäure der Luft wieder verdrängt werden kann; daher wirkt der Chlorkalk auf organiſche und andere brennbare Körper ähnlich dem freien Chlor waſſerzerſetzend und

oxydirend, indem ſich das Chlor entweder mit Waſſerſtoff zu Hydrochlorſäure oder mit dem Calcium zu Chlorcalcium verbindet, wodurch der Sauerſtoff des zerlegten Waſſers oder Kalks mit den organiſchen oder überhaupt brennbaren Subſtanzen ſich zu verbinden veranlaßt wird, woraus ſich die bleichenden, geruchzerſtörenden und oxydirenden Wirkungen des Chlorkalks leicht erklären laſſen. Sauerſtoff, Waſſerſtoff, und Azotgas ſcheinen nicht darauf zu wirken; allein Brom, Jod, Schwefel und Phosphor wirken wie brennbare Körper, indem ſie ſich mit dem Sauerſtoffe eines Antheils vom Kalke verbinden, ſo daß Chlorcalcium, und bromſaurer, jodſaurer, ſchwefelſaurer oder phosphorſaurer Kalk zugleich gebildet werden. So wirkt der Chlorkalk vermöge der Affinität des Chlors zu Calcium und des Sauerſtoff zu brennbaren Körpern auch auf die meiſten unedlen Metalle oxydirend. Diejenigen Metalloxyde, welche einer höhern Oxydationsſtufe fähig ſind, werden höher oxydirt. Die Salze derjenigen Metalle, welche mit Chlor unauflösliche Verbindungen eingehen, bilden Chlormetalle und die Säure des Metallſalzes verbindet ſich mit dem Kalke. Kali und Natron im ätzenden oder kohlenſauren Zuſtande präcipitiren aus einer Auflöſung des Chlorkalks Kalkhydrat oder Carbonat und bilden mit dem Chlor Chloralkalien, welche in der Auflöſung bleiben; Ammoniak und Ammoniakſalze hingegen werden vom Chlorkalke zerſetzt, es entweicht Ammoniakgas und im Rückſtande bleibt Chlorcalcium. Wenn man den Chlorkalk für ſich erhitzt, ſo entwickelt ſich Sauerſtoffgas, nebſt Waſſerdampf, und im Rückſtande bleibt Calciumchlorid. War ein Überſchuß an Chlor vorhanden, ſo entweicht dieſes vor der Sauerſtoff-Entwicklung, auch erhält man gewöhnlich etwas Euchloringas. Wenn man trocknen Chlorkalk mit Waſſer behandelt, ſo erhält man eine Auflöſung von

1 Äq.	$\dot{Ca}$ =	356,019	44,6
1 „	$\underline{Cl}$ =	442,650	55,4
		798,669	100,0

Im Rückſtande bleibt 1 Äq. Kalk mit einem geringen Antheile Chlor. Um eine geſättigte Auflöſung von Chlorkalk zu erhalten, ſind auf 1 Thl. trocknen Chorkalk 10 Thle kalten Waſſers nöthig; nach Em. Dingler ſind 11 Theile Chlorkalk in 100 Waſſer auflöslich. Heißes Waſſer wirkt zerſetzend, indem nach Morin 18 Äq. Chlorkalk dabei in 1 Äq. chlorſauren Kalk, 17 Äq. Calciumchlorid (und wahrſcheinlich 12 Äq. Sauerſtoffgas) zerſetzt werden. Es entzieht nämlich 1 Doppeläquivalent Chlor 5 Aequivalenten Kalk den Sauerſtoff, um damit und mit 1 Äq. Kalk chlorſauren Kalk zu bilden, während die 5 Äq. Calcium, welche ihren Sauerſtoff abgegeben haben, mit 5 Doppeläquivalenten Chlor Calciumchlorid bilden. Zugleich ſcheint ein groſſer Theil des Chlorkalks ſeinen Sauerſtoff gasförmig zu verlieren und dadurch gleichfalls in Chlorcalcium überzugehen. Berzelius iſt der Meinung, daß der Chlorkalk aus Chloroxyd, welches er chlorichte Säure nennt, Kalk und Calciumchlorid beſtehe, und erklärt daraus die verſchiedenen Erſcheinungen, welche dieſe Verbindung darbietet, ebenfalls ſehr befriedigend, wenn ſich anderſt die Gegenwart von Calciumchlorid im reinen Chlorkalke beweiſen läßt.

7. Chlorſaurer Kalk (überoxydirtſalzſaurer Kalk) welcher beim Erhitzen und Abdampfen des Chlorkalks oder beſſer durch direkte Sättigung der Chlorſäure mit Kalk erzeugt werden kann, iſt kryſtalliſirbar, an der Luft zerfließlich, in Waſſer und Weingeiſt leicht auflöslich, hat einen bitterlich herben erfriſchenden Geſchmack, ſchmilzt in der Hitze und gibt Sauerſtoffgas von ſich, indem er ſich in Chlorcalcium verwandelt; mit brennbaren Körpern verpufft dieſes Salz weit ſchwächer als das chlorſaure Kali (Chenevix).

8. Jodſaurer Kalk kryſtalliſirt in vierſeitigen Prismen oder fällt als kryſtalliniſches Pulver aus der Auflöſung nieder, iſt in 5 Theilen kalten und 1 Thl. kochenden Waſſers auflöslich und verhält ſich auf ähnliche Weiſe wie das jodſaure Kali.

9. Oxalſaurer Kalk (Kleeſaurer Kalk) findet ſich ſehr häufig im Pflanzenreiche, z. B. in dem Rhabarberſtengel, in verſchiedenen Flechten (Braconnot), dann bisweilen auch im menſchlichen Blaſenſteine, und bildet ſich überall wo Kalk oder ein Kalkſalz mit Oxalſäure oder einem auflöslichen Oxalate zuſammen kömmt, indem oxalſaurer Kalk als ein feines weißes, in Waſſer unauflösliches Pulver zu Boden fällt, welches ſich nur in ſtärkern Säuren, namentlich in Salpeterſäure und Salzſäure aufzulöſen vermag; von freier Oxalſäure aber auch von ſchwächern Säuren, welche übrigens auflösliche Kalkſalze zu bilden vermögen, z. B. von Eſſigſäure, Benzoeſäure u. ſ. w. wird der oxalſaure Kalk nicht aufgelöſt. Wegen der Unauflöslichkeit des oxalſauren Kalkes in Waſſer iſt die Oxalſäure fähig alle auflöslichen Kalkſalze zu zerſetzen, daher wird ſie, oder ein alkaliſches Oxalat, als Reagens auf Kalk angewendet. Durch kohlenſaure Alkalien wird der oxalſaure Kalk zerſetzt. Bei mäßiger Glühhitze verwandelt er ſich in kohlenſauren Kalk. Er beſteht im waſſerfreien Zuſtande aus

	nach F. C. Vogel;	Vauquelin;	Berard;	Gay-Luſſac u. Thenard.
Kalk =	43,75	55,6	38	38,655
Oxalſäure =	56,25	44,4	62	61,345
	100,00	100,0	100	100,000

Als Hydrat enthält derſelbe nach F. C. Vogel 38,5 Proc. Kalk, 49,5 Oxalſ. und 12 Waſſer. Es iſt einleuchtend, daß wenn Berard, und Gay Luſſac nur 38 Procent Kalk und dagegen 61,3 bis 62 Procent Säure angeben, zu letzterer auch der Waſſergehalt gerechnet iſt.

10. Weinſteinſaurer Kalk, findet ſich im Traubenſafte und in einigen andern Pflanzenſäften, gewöhnlich in freier Säure aufgelöſt. Bildet ſich durch Sättigung des Kalks mit Weinſteinſäure, oder durch wechſelſeitige Zerlegung eines auflöslichen Kalkſalzes mit einfachem weinſteinſauren Kalk oder endlich auch durch Behandlung einer heißem Auflöſung des Weinſteins mit kohlenſaurem Kalk, wobei Kohlenſäure entweicht, und nur die überſchüſſige Weinſteinſäure als Kalktartarat unauflöslich niederfällt. Gewöhnlich erhält man dieſes Salz als weißes geſchmackloſes Pulver; wenn man aber einer ſauren Auflöſung deſſelben die freie Säure langſam entzieht, ſo kann derſelbe auch kryſtalliſiren; Walchner fand ihn auf rohem Weinſtein in Octaedern, welche an den Ecken der Baſis abgeſtumpft und glasartig glänzend waren. In freien Säuren auch in Weinſteinſäure löſt er ſich ſehr leicht auf; auch in 600 Theilen kochenden Waſſers iſt er auflöslich. Er beſteht aus

Er beſteht aus	nach Berzelius	Gay-Luſſ. u. Thenard
1 Äq Kalk . . .	21,64	22,423
1 = Säure . .	50,55	77,577
4 = Waſſer . .	27,81	
	100,00	100,000

Wird dieſes einfache Kalktartarat in ſo vieler Weinſteinſäure und heißem Waſſer aufgelöſt, als eben zur Solution nöthig iſt, ſo kryſtalliſirt beim Erkalten ein ſaurer weinſteinſaurer Kalk in vierſeitigen Prismen oder Pyramiden mit rhomboidaler Baſis und abgeſtumpften Endſpitzen.

11. Weinſteinſaurer Kalk mit Kali. Wenn man mit einer Auflöſung des ſauren weinſteinſauren Kali ſo lange Kalkwaſſer miſcht, bis ſich ein Niederſchlag zu bilden anfängt, und hierauf die Flüſſigkeit der freiwilligen Verdunſtung überläßt, ſo ſetzt ſich dieſes Doppelſalz kryſtalliniſch ab, und legt ſich feſt an die Wände des Gefäßes (Thenard).

12. Citronenſaurer Kalk iſt wie der weinſteinſaure Kalk ein in Waſſer faſt unauflösliches geſchmackloſes Pulver, welches ſich jedoch in 500 Theilen kalten Waſſers auflöſen ſoll. In Citronenſäure und andern Säuren, welche auflösliche Kalkſalze bilden, iſt dieſes Salz ſehr leicht auflöslich. Der citronenſaure Kalk beſteht übrigens aus

	nach Gay-Luſſac		Berzelius.
1 Äq. Kalk	. 31,17	. . .	32,85
1 = Citronenſ.	68,83	. . .	67,15
	100,00		100,00

13. Äpfelſaurer Kalk. Dieſes iſt eines der wichtigſten Kalkſalze, weil es im Pflanzenreiche ungemein häufig vorkömmt, z. B. in mehrern Gewächſen aus der Familie der Craſſulaceen (Decand.), in verſchiedenen Arten von Sedum, Sempervivum, in Craſsula; ferner in Mesembryanthemum, Portulaca, Arum, Cucumis u. ſ. w. Meiſtens findet ſich aber in den Pflanzen ſaurer äpfelſaurer Kalk. Es laſſen ſich nämlich wenigſtens drei Verbindungsſtufen zwiſchen Kalk und Äpfelſäure unterſcheiden, nämlich:

a) Einfacher (neutraler) äpfelſaurer Kalk. Läßt ſich entweder durch einfache Sättigung des Kalks mit Äpfelſäure oder durch Zerlegung des ſalzſauren Kalks mit äpfelſaurem Kali darſtellen. Man erhält es als körniges kryſtalliniſches Pulver, welches einen kühlenden Geſchmack beſitzt und in 147 Theilen kalten und 65 Theilen kochenden Waſſers auflöslich iſt. Dieſer einfache äpfelſaure Kalk enthält nach Braconnot 28 Proc. Kalk und 72 Äpfelſäure.

b) Saurer äpfelſaurer Kalk kryſtalliſirt in waſſerhellen gedrückten ſechsſeitigen Prismen mit 2 Flächen zugeſchärft, ſchmeckt ſaurer als Weinſtein, iſt in Waſſer leicht auflöslich; in der Hitze zu einer gummiähnlichen Maſſe ſchmelzbar. Im waſſerfreien Zuſtande enthält dieſes ſaure Kalkmalat 15,47 Procent Kalk und 84,53 Äpfelſäure.

Im kryſtalliſirten Zuſtande aber 12,50 Procent Kalk, 63,80 Äpfelſäure und 23,70 Waſſer. Dieſes ſaure Kalkmalat iſt ſchon öfters für reine Äpfelſäure gehalten worden, und es iſt allerdings ſchwer den letzten Antheil deſſelben aus der Äpfelſäure zu entfernen. Durch Sättigung der freien Säure mit einer andern Salzbaſis erhält man verſchiedene Doppelſalze.

c) Baſiſcher äpfelſaurer Kalk fällt als weiße Flocken nieder, wenn man die Äpfelſäure oder den ſauren äpfelſauren Kalk mit überſchüſſigem Kalkwaſſer vermiſcht.

14. Eſſigſaurer Kalk kryſtalliſirt in ſeidenartig glänzenden langen Nadeln, iſt luftbeſtändig, hat einen ſcharfen ſtechenden Geſchmack, löſt ſich in Waſſer und Weingeiſt leicht auf, und beſteht nach Berzelius aus 35,71 Proc. Kalk und 64,29 Eſſigſäure.

15. Chinaſaurer Kalk. Dieſes Salz verdient deßhalb Beachtung, weil es einen Beſtandtheil der Chinarinden ausmacht. Es kryſtalliſirt in weißen rhomboidaliſchen Tafeln und iſt bei mittlerer Temp. in 5 Theilen Waſſer auflöslich. Nach Thomſon beſteht der chinaſaure Kalk aus 17 Proc. Kalk und 83 Chinaſäure.

16. Bernſteinſaurer Kalk kryſtalliſirt nadelförmig und iſt in Waſſer ſchwerauflöslich. Nach Richter ſättigen 100 Theile kryſt. Bernſteinſäure 50,65 Kalk.

17. Benzoeſaurer Kalk kryſtalliſirt in langen ſeidenartig glänzenden Spießen, iſt in 20 Theilen Waſſer auflöslich, hat einen ſüßlichen Geſchmack und beſteht aus 19,09 Proc. Kalk und 80,91 Benzoeſäure.

18. Oel- und talgſaurer Kalk (Kalkſeife). Wenn man Fett oder eine Fettſäure mit Kalkwaſſer oder Kalkmilch kocht, ſo erhält man Kalkſeifen, welche nach Berthollet weiß, ſeifenartig von Geruch und Geſchmack, aber ſchwierig ſchmelzbar und in Waſſer und Alkohol unauflöslich ſind. Eine Art Kalkſeife iſt auch das Linimen-

tum oleoso calcareum, welches durch Schütteln eines Theils Mandelöl mit acht Theilen Kalkwaſſer zum chirurgiſchen Gebrauche dargeſtellt wird.

§. 210.

Schwefelcalcium. Selencalcium. Phosphorcalcium.

1. Schwefelcalcium. Aus 100 Theilen ſchwefelſauren Kalk erhält man durchs Glühen in einem Kohlentiegel oder mit 1/8 Kohlenpulver 53,80 einfaches Schwefelcalcium. Es läßt ſich auch dadurch darſtellen, daß man reinen Kalk als gröbliche Stückchen in einer Porzellänröhre glüht, und dann Schwefelwaſſerſtoffgas darüber leitet, bis nichts mehr abſorbirt wird, wodurch Schwefelcalcium und Waſſerdampf erzeugt werden. Leitet man Schwefelkohlenſtoff über glühenden Kalk, ſo entſteht nebſt Schwefelcalcium auch kohlenſaurer Kalk. Glüht man zwei Theile gebrannten Kalk mit 1 Theil Schwefel in einem bedeckten Tiegel, ſo erhält man nebſt 3 Äq. Schwefelcalcium 1 Äq. ſchwefelſauren Kalk. Statt gebrannten kann man dazu auch kohlenſauren Kalk nehmen. Dieſes letztere Produkt iſt unter dem Namen Schwefelkalk oder Kalkſchwefelleber (Hepar sulphuris calcareum bekannt. Es iſt ein gelblich weißes unſchmelzbares Pulver, geruchlos, von einem ſchwefelleberartigen Geſchmack, und in 500 Theilen kochenden Waſſers auflöslich. Dieſe Auflöſung, welche gewöhnlich für hydrothionſauren Kalk gehalten wird, läßt ſich auch dadurch bereiten, daß man in erwärmte Kalkmilch Schwefelwaſſerſtoffgas leitet, die Flüſſigkeit warm filtrirt, und in einem verſchloſſenen Gefäße erkalten läßt. Bei gehöriger Concentration ſchießen kleine durchſichtige Würfel an (Berzelius). Beim Abdampfen der Flüſſigkeit im Luftleeren Raume erhält man weiße ſeidenartig glänzende Blättchen oder Prismen, welche beim Erhitzen Waſſer von ſich geben, und Schwefelcalcium hinterlaſſen. In Alkohol

iſt das Schwefelcalcium unauflöslich. Leitet man in die Auflöſung von Schwefelcalcium einen Überſchuß von Schwefelwaſſerſtoff, ſo wird zwar davon noch eine ziemliche Menge abſorbirt, allein beim Abdampfen im luftleeren Raume geht das Schwefelwaſſerſtoffgas wieder fort und es kryſtalliſirt einfaches Schwefelcalcium. Wenn man die wäſſerige Solution des Schwefelcalciums mit Schwefel kocht, ſo löſt ſich noch ein Antheil davon auf. Allein auf trockenem Wege läßt ſich kaum eine höhere Schwefelungsſtuffe des Calciums darſtellen, denn wenn man Kalk oder Schwefelcalcium mit Schwefel im Überſchuße glüht, ſo geht letzterer dampfförmig fort, und im Rückſtande bleibt immer wieder einfaches Schwefelcalcium. Es beſteht aus

1 Äq. Ca	= 256,019	. . .	56
1 = S	= 201,165	. . .	44
	457,184		100

Wenn man zu einfachem Schwefelcalcium, in Waſſer gerührt, etwas Salzſäure gießt, daß ein Theil davon zerſetzt und Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt wird, und das Ganze in einem verſchloßenen Gefäße einige Tage ſtehen läßt, ſo bilden ſich in der Flüſſigkeit ſehr ſchöne hyacynthrothe durchſcheinende unregelmäßig ſechsſeitige Prismen, welche einen ſcharfen hepatiſchen Geſchmack und Geruch beſitzen, alkaliſch reagiren, in 400 Theilen Waſſer auflöslich ſind, und damit eine gelbe Solution bilden, vom kochenden Waſſer aber zerſetzt zu werden ſcheinen, indem ſie damit einen weißen Niederſchlag geben, welcher jedoch in größerer Menge kalten Waſſers wieder auflöslich iſt (Buchner). Dieſe Kryſtalle beſtehen nach Bucholz und Brandes aus 42,446 Procent Kalk, 14,933 Schwefel, 6,616 Schwefelwaſſerſtoff und 34,232 Waſſer. Nach Herſchel aus 42,9 Procent Kalk, 26,0 Schwefel, 0,6 Waſſerſtoff und 30,5 Waſſer.

2. Selencalcium. Wenn man Kalk mit Selen glüht, ſo erhält man eine hellrothbraune geſchmack = und

geruchloſe, in Waſſer unauflösliche Maſſe, welche aus Selencalcium und ſelenſaurem Kalke zu beſtehen ſcheint. Wird in eine Auflöſung des Chlorcalciums Selenkalium getröpfelt, ſo fällt fleiſchrothes Selencalcium nieder. Leitet man in Kalkwaſſer hydroſelenſaures Gas, ſo ſcheint ſich Selencalcium in Verbindung von Hydroſelenſäure zu bilden, welche im Waſſer auflöslich bleibt und beim Zutritt der Luft getrübt wird, indem ſich Selencalcium zum Theil in dunkelbraunen prismatiſchen Kryſtallen abgeſcheidet. (Berzelius).

3. Phosphorcalcium. Wird durch ſchwachglühenden reinen Kalk Phosphordampf geleitet, ſo entſteht ein braunes, im höchſt geſättigten Zuſtande faſt ſchwarzes nicht metalliſch glänzendes Pulver, welches aus Phosphorcalcium und phosphorſauren Kalk zu beſtehen ſcheint, und gewöhnlich Phosphorkalk genannt wird. Dieſe Verbindung erhält man auch, wenn 3 Theile gepulverter ätzender Kalk mit 1 Theil fein zerſchnittenem Phosphor ſchichtenweiſe in ein Kölbchen gebracht und locker zugeſtöpſelt, nach und nach bis zum Glühen erhitzt werden. Dieſer Phosphorkalk in Waſſer geworfen, entwickelt Phosphorwaſſerſtoffgas, welches ſich an der Luft entzündet, und phosphorichtſauren und phosphorſauren Kalk, welcher im Rückſtande bleibt.

Wird der Phosphorkalk einer höhern Hitze ausgeſetzt, als zu ſeiner Bildung nöthig iſt, ſo verflüchtiget ſich aller Phosphor, und es bleibt reiner Kalk zurück. Wenn man Phosphor mit Kalkwaſſer kocht, ſo erzeugt ſich phosphorſaurer Kalk, welcher unauflöslich niederfällt, und hypophosphoricht ſaurer Kalk, welcher aufgelöſt bleibt.

§. 211.

Magneſium, Magnium, Magneſiametall.

(Mg = 158,353).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes Metalloid findet ſich auf unſerer Erde zwar in ſehr großer Menge, und in allen

Naturreichen, aber doch minder häufig als das Calcium. Es iſt im Meerwaſſer und in ſehr vielen Mineral= und Brunnenwäſſern, in Salzſoolen und im Steinſalze mit Chlor, Brom und Jod verbunden, auch mit Sauerſtoff vereiniget an Kohlenſäure, Schwefelſäure, Phosphorſäure, Boraxſäure, Salpeterſäure und Kieſelſäure gebunden in Mineralwäſſern und erdigen Mineralien, z. B. im Magneſit, Dolomit, Bitterſpath, Boracit, Wagnerit, Speckſtein, Seifenſtein, Meerſchaum, Talkſtein, Serpentin, Hornblend, Asbeſt, Augit, Chryſolith; auch mit Alaunerde verbunden im Spinell und Zeilanit. Endlich findet ſich das Magneſium auch im Thier= und Pflanzenreiche im oxydirten Zuſtande gewöhnlich an Kohlenſäure, Phosphorſäure und Kohlenwaſſerſtoffſäuren gebunden.

Ungeachtet dieſes häufigen Vorkommens vorzüglich im oxydirten Zuſtande, nämlich als Magneſia, wurde die Eigenthümlichkeit dieſer Subſtanz, welche man früher immer mit dem Kalke verwechſelt hatte, doch erſt im 18ten Jahrhunderte erkannt, und unter dem Namen Magneſia in den Arzneiſchatz aufgenommen.

Darſtellung. Davy hat das Magneſium aus dem oxydirten Zuſtande (aus Magneſia=Hydrat und Sulfat) auf dieſelbe Weiſe wie das Baryum, Strontium und Calcium unter Mitwirkung von Queckſilber durch galvaniſche Elektricität, ſo wie auch dadurch dargeſtellt, daß er in einer Platinröhre über weißglühende Magneſia Kaliumdämpfe leitete. Buſſy fand, daß es vortheilhafter iſt, das Magneſium aus dem Magneſiumchlorid abzuſcheiden. Er erhitzte nämlich dieſes Salz (trockne ſalzſaure Magneſia) in einer Porzellänröhre zum Rothglühen und leitete Kalium darüber, wodurch Kaliumchlorid entſtand. Dieſes wurde mit Waſſer ausgewaſchen, wodurch das Magneſium im Rückſtande blieb.

Eigenſchaften. Davy konnte das Magneſium nur als ein dunkelgraues metalliſch-glänzendes Häutchen erhalten; nach Buſſy's Methode aber dargeſtellt erſcheint es in Geſtalt brauner Flitter, welche in einem Agatmörſer mit dem Piſtille gedrückt, einen an Farbe und Glanze dem Blei ähnlichen Strich annehmen. An der atmoſphäriſchen Luft iſt dieſes Metalloid beſtändig und es verbrennt ſelbſt bei hoher Temperatur nur ſchwierig, und ſcheint unſchmelzbar zu ſeyn. Auch vom Waſſer und ſelbſt von ſchwacher Salpeterſäure wird es nicht angegriffen (Buſſy); wodurch ſich alſo das Magneſium von allen übrigen Grundlagen der Alkalien und alkaliſchen Erden ganz auffallend unterſcheidet, und ſich mehr den Grundlagen der Erden im engern Sinne nähert. Von Salzſäure und Kali wird es aber aufgelöſt.

§. 212.

Magneſiumoxyd, Magneſia, Talkerde, Bittererde ($\dot{M}g = 258,353$).

Durch die Verſuche von Davy und Buſſy iſt es erwieſen, daß die Magneſia das Oxyd des Magneſiums iſt. Da dieſes Oxyd einen Beſtandtheil des Talkſteins ausmacht, ſo wurde es auch Talkerde genannt; und da es die Baſis des Bitterſalzes iſt, ſo hat es auch den Namen Bittererde erhalten; doch wir wollen den alten urſprünglichen Namen Magneſia beibehalten.

Um ſie darzuſtellen, wählt man gewöhnlich die kohlenſaure Magneſia, welche ihre Kohlenſäure bei mäßiger Glühhitze leicht fahren läßt. Es wird nämlich die kohlenſaure Magneſia in einen Schmelztiegel gedrückt, und ungefähr eine Stunde lang einer angemeſſenen Rothglühhitze ausgeſetzt. Nach dem Erkalten nimmt man die obere mit Carbonat und Aſche verunreinigte Schichte hinweg, und bewahrt die reine Magneſia in einem verſchloſſenen Ge-

fäße auf. Übrigens läßt ſich die Magneſia auch aus dem Bitterſalze, oder dem Magneſiumchlorid (ſalzſauren Magneſia), oder irgend einem andern auflöslichen Magneſiaſalze darſtellen, wenn man das Salz in Waſſer auflöſt und mit ſo viel ätzender Kali= oder Natronlauge verſetzt, daß die Säure davon geſättiget wird, ſo ſchlägt ſich die Magneſia als Hydrat in einem ſehr aufgequollenen gallertähnlichen Zuſtande nieder; ſie muß mit heißem Waſſer gut ausgewaſchen, dann getrocknet und geglüht werden, wenn ſie im waſſerfreien Zuſtande erſcheinen ſoll. Aus Magneſiumchlorid (ſalzſaurer Magneſia) kann man ſie mittelſt Baryt- Strontian oder Kalkwaſſer fällen, weil dieſe Baſen eine ſtärkere Affinität zu den Säuren beſitzen, als die Magneſia. Auch das Ammoniak übertrifft die Magneſia an Affinität zu den Säuren, allein es iſt doch nicht recht geeignet zur Darſtellung der Magneſia, weil es damit gerne auflösliche Doppelſalze bildet.

Die reine Magneſia erſcheint als ein äußerſt zartes blendend weißes und ſehr lockeres Pulver, welches ein ſpecifiſches Gewicht von 2,300 hat. Sie iſt geruch= und geſchmacklos, und im Waſſer äußerſt ſchwer auflöslich, denn nach Dalton ſind 16000 Theile kalten Waſſers nöthig, um einen Theil Magneſia aufzulöſen. Nach Fyfe löſt ſie ſich aber bei 15,°5 Temperatur in ſchon in 5142 Theilen Waſſers; vom kochenden Waſſer erfodert ſie 36000 Theile. Kirwan löſte die Magneſia in 7900 Waſſer. Wegen dieſer geringen Auflöslichkeit ſteht die Magneſia an der Grenze der Erden im engern Sinne; allein da ſie doch auflöslich iſt, ſo reagirt ſie vorzüglich auf das geröthete Lakmus alkaliſch, mithin gehört ſie zu den alkaliſchen Erden. In gewöhnlicher verdünnter Schwefelſäure muß ſie ſich ruhig und vollſtändig auflöſen, und die Solution darf mit Schwefelwaſſerſtoff keine Veränderung erleiden. In dem gewöhnlichen Ofenfeuer und vor dem Löthrohr iſt die Mag-

neſia unſchmelzbar; allein in der ſtärkſten Weißglühhitze des Knallgasgebläſes erleidet ſie eine oberflächliche Schmelzung. Sie beſteht aus

	nach Berzel.		Hiſinger	Davy	Henry Wollaſton	Gay-Luſſac
1 Äq. Mg =	158,353	61,29	61,7	66	59,3	59,5
1 „ O =	100,000	38,71	38,3	34	40,7	40,5
	258,353	100,00	100,0	100	100,0	100,0

Als Hydrat findet ſich die Magneſia im Mineralreiche, jedoch äußerſt ſelten kryſtalliſirt, nämlich in niedrigen ſechsſeitigen Prismen, außerdem auch derb. Künſtlich dargeſtellt erhält man das Magneſia-Hydrat als eine zuſammenhängende weiche durchſcheinende leicht zerreibliche Maſſe. Es beſteht aus

	nach Berzelius künſtlich		Stromeyer natürlich	Fyfe natürl.	Bruce natürl.
1 Äq. $\dot{Mg}$ = 258,353	69,4 —	70,2	68,35	69,75	70
1 „ $\dot{H}$ = 112,479	30,6 —	29,8	30,90	30,25	30
370,832	100,0	100,0	99,25	100,00	100

§. 213.

Magneſiaſalze.

So wie ſich die Magneſia durch geringes Gewicht, durch Mangel an alkal. Geſchmacke und durch geringe Auflöslichkeit im Waſſer ſehr auffallend von den übrigen alkal. Erden unterſcheidet, ſo auffallend unterſchieden ſind auch die Magneſiaſalze nicht nur von den Salzen der übrigen alkal. Erden, ſondern auch von jenen aller andern Salzbaſen. Die Magneſiaſalze ſind nämlich größtentheils in Waſſer auflöslich, kryſtalliſirbar neutral und durch bitterſalzigem Geſchmack ausgezeichnet. Als unauflöslich oder wenigſtens ſchwerauflöslich ſind nur hauptſächlich das Fluorid, das Carbonat, Borat, Oxalat, Tartarat und Saccharolactat der Magneſia bemerkenswerth. Die übrigen Magneſiaſalze ſind faſt durch-

aus leicht auflöslich in Waſſer, ja zum Theil ſogar an der Luft zerfließlich wie z. B. das Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Acatat, Succinat und Malat der Magneſia. Noch Noch iſt als charakteriſtiſch bemerkenswerth, daß die einfachen Magneſiaſalze vorzügliche Neigung haben, mit Ammoniak, kryſtalliſirbare Doppelſalze zu bilden, wovon ſich beſonders das Phosphat der Magneſia mit Ammoniak durch ſeine Schwerauflöslichkeit auszeichnet. Endlich iſt noch zu bemerken, daß die Magneſia in ihrer Affinität zu Säuren allen übrigen Alkalien und alkaliſchen Erden nachſtehet.

Bei Betrachtung der einzelnen Magneſiaſalze ſind nun Folgende vorzüglich bemerkenswerth.

Halloidſalze.

Magneſiumchlorid (Chlormagneſium, ſalzſaure Magneſia) kömmt ſehr häufig in der Natur vor, im Meerwaſſer, in Salzſoolen und Mineralwäſſern ꝛc. läßt ſich auch auf mehrfache Weiſe künſtlich darſtellen, z. B. durch Sättigung der Magneſia mit Salzſäure, wobei Magneſiumchlorid und Waſſer gebildet werden, durch Sättigung der Magneſia mit Chlor, wobei in der Siedhitze Sauerſtoff frei wird u. ſ. w., Kriſtalliſirt ſchwierig in Nadeln, hat ein ſpeciſiſches Gewicht von 1,601, ſchmeckt ſalzigbitter, iſt an der Luft zerfließlich, in Waſſer und Alkohol leicht auf- und in der Hitze ſchmelzbar. Es beſteht aus

1	Äq.	Mg	=	158,353	26,33
1	»	Cl	=	442,650	73,67
				601,003	100,00

oder aus

					nach Berthollet
1	Äq.	$\dot{Mg}$	258,353	36,18	36,5
1	»	HCl	455,129	63,82	63,5
			713,482	100,00	100,0

Das kryſtalliſirte Magneſiumchlorid iſt ein Hydrat, welches nach **Murray** 49,3 Procent Waſſer enthält.

Wenn man dieſes Salz erhitzt, ſo ſchmilzt es zuerſt im Kryſtallwaſſer, dann wird der letzte Antheil deſſelben durch die Beſtandtheile des Waſſers zerſetzt, es bildet ſich Hydrochlorſäure, welche verdampft, und Magneſiumoxyd, welches zurückbleibt.

Wenn man eine Auflöſung von Magneſiumchlorid mit ätzendem Ammoniak vermiſcht, oder eine Salmiakſolution mit Magneſia-Hydrat behandelt, ſo erhält man kleine unregelmäßige Kryſtalle, welche in 6 Theilen Waſſer auflöslich ſind, und nach Fourcroy aus 27 Salmiak und 73 ſalzſaurer Magneſia beſtehen. Betrachtet man aber die ſogenannten ſalzſauren Salze durchaus für nicht oxydirte Chlorverbindungen, ſo iſt dieſes Salz ein Chlormagneſium mit Chlorammonium verbunden.

Sauerſtoffſalze.

1. Kohlenſaure Magneſia findet ſich im Mineralreiche, und iſt den Mineralogen unter dem Namen Magneſit oder Magneſiacarbonat bekannt. Gewöhnlich kömmt ſie als eine weiße erdige Maſſe, ſehr ſelten in Rhomboedern kryſtalliſirt vor. Haufig wird ſie auch künſtlich bereitet: nämlich zum Arzneigebrauche, wo ſie unter dem Namen magnesia alba, magnesia anglicana, magnesia salis amari verordnet wird. Die natürlich vorkommende kohlenſaure Magneſia iſt ein einfaches Carbonat aus, 1 Äq. Baſis und 1 Äq. Säure, und läßt ſich als ſolches auch künſtlich darſtellen, wenn man die Auflöſung eines neutralen Magneſiaſalzes mit doppelt kohlenſaurem Kali oder Natron vermiſcht, und einige Zeit dem Einfluſſe der Luft überläßt; oder wenn man das Magneſiaſalz mit einfachkohlenſaurem Natron fällt, und in die gehörig verdünnte Flüſſigkeit ſo lange kohlenſaures Gas gehen läßt, bis das Carbonat in der freien Kohlenſäure aufgelöſt iſt; und hierauf die Flüſſigkeit an die Luft ſtellt, damit ſich

die überſchüſſige Kohlenſäure wieder verflüchtige. Auf dieſe Weiſe ſchießt die einfache kohlenſaure Magneſia in kleinen durchſichtigen ſechsſeitigen Prismen an, welche ein Hydrat des einfachen Carbonats darſtellen, und in trockner Luft leicht ihr Kryſtallwaſſer verlieren. Nach Fourcroy ſind die Kryſtalle in 48 Theilen Waſſer auflöslich. Noch leichter löſen ſie ſich im kohlenſauren Waſſer auf, wodurch ein ſaures Magneſiacarbonat entſteht, welches in verſchiedenen Mineralwäſſern vorkömmt, und an der Luft ſehr leicht den Kohlenſäure-Überſchuß fahren läßt. Die künſtlich bereitete einfache kohlenſaure Magneſia beſteht aus

		nach Berzelius	Buchholz u. Henry.
1 Äq. $\dot{Mg}$	= 258,353	29,6	30
1 „ $\ddot{C}$	= 276,437	31,5	30
3 „ $\dot{H}$	= 337,437	38,9	40
	872,227	100,0	100

Das natürliche Magneſia-Carbonat enthält nach Klaproth nur 3 und nach Stromeyer gar nur 1,4 Proc. Waſſer.

Zum mediciniſchen Gebrauche wird die kohlenſaure Magneſia aus einer heißen Auflöſung des Bitterſalzes oder aus der Mutterlauge von Salinen mit einer gleichfalls heißen Pottaſchen- oder Soda-Solution gefällt, und nach dem Zuſammenmiſchen beider Flüſſigkeiten noch einige Zeit unter beſtändigem Umrühren gekocht, dann auf einem Spitzbeutel geſammelt und nach dem Auswaſchen getrocknet. Dieſes Präparat erſcheint als eine ſehr leichte und zerreibliche weiße Maſſe, welche ohne Geruch und Geſchmack iſt, und auf geröthetes Lakmus alkaliſch reagirt.

Nach den Unterſuchungen von Kirwan, Bergmann, Klaproth, Fourcroy, Dalton, Henry und Bucholz enthält dieſe officinelle kohlenſaure Magneſia, je nachdem bei der Präcipitation kürzere oder längere Zeit

gekocht, zum Auswaſchen mehr oder weniger heißes Waſſer genommen, und beim Trocknen eine geringere oder höhere Temperatur angewendet worden war, zwiſchen

40 bis 45 Procent Magneſia
25 bis 48 — Kohlenſäure
12 bis 30 — Waſſer.

In der aus einer Bitterſalz-Auflöſung mittelſt kohlenſaurem Kali kalt präcipitirten kohlenſauren Magneſia fand Bucholz 33 Procent Magneſia 32 Kohlenſäure und 35 Waſſer, ſo daß dieſes Präparat beinahe mit dem Hydrate des einfachen Magneſiacarbonats übereinſtimmte. Allein die gewöhnliche pharmaceutiſche kohlenſaure Magneſia kann man als ein baſiſches Carbonat, oder als eine Verbindung des einfachen Magneſia-Carbonats mit Magneſia-Hydrat anſehen. Auf jedem Fall muß es ſich unter ſtarkem Aufbrauſen und vollkommen klar in verdünnter Schwefelſäure auflöſen.

Eine conſtante Verbindung von 4 Äq. Magneſia mit 3 Äq. Kohlenſäure und 4 Äq. Waſſer, oder 44,58 Procent $\dot{M}g$ 35,70 Proc. $\ddot{C}$ und 19,72 Waſſer (Berzelius), alſo ein baſiſches Carbonat erhält man dadurch, daß man eine Bitterſalz-Solution mit überſchüſſigem kohlenſauren Kali fällt, und den Niederſchlag ſo lange mit immer neuem Waſſerzuſatze kocht, als ſich noch ein ſaures Carbonat davon auflöſt. Es bleibt das oben bezeichnete baſiſche Carbonat zurück, welches nach Fyfe 2493 kaltes und 9000 kochendes Waſſer zur Auflöſung bedarf, auch in wäſſerigem kohlenſauren Kali oder Natron und in andern neutralen alkaliſchen Salzen auflöslich iſt.

2. Kohlenſaure Kalk-Magneſia (Kalk-Magneſia-Carbonat, Bitterkalk, Dolomit) bildet große Flötzgebirge, kryſtalliſirt in Rhomboedern, hat ein ſpec. Gew. von 2,800 bis 2,950, brauſet mit Säuren wenig oder gar nicht, nach dem Zerreiben oder Erwärmen dieſes Carbonats ent-

wickelt ſich die Kohlenſäure mit Aufbrauſen. Dieſes Salz beſteht aus $\dot{C}a\,\ddot{C} + \dot{M}g\,\ddot{C}$ oder aus 31 Proc. Kalk, 22 Magneſia und 47 Kohlenſäure.

3. Kohlenſaure Ammoniak-Magneſia. Dieſes Salz kryſtalliſirt in Rhomboedern, wenn man 2 bis 3 Theile kohlenſaures Ammoniak in der Kälte mit einem Theil ſchwefelſaurer oder ſalzſaurer Magneſia vermiſcht; es enthält nach Bucholz 18 Procent Magneſia, 32 Kohlenſäure und 50 Ammoniak nebſt Waſſer.

4. Schwefelſaure Magneſia (Bitterſalz). Dieſes vom Grew i. J. 1695 im Epsomer Mineralwaſſer entdeckte Salz wurde in der Folge in verſchiedenen andern Mineralquellen auch im Meerwaſſer gefunden, auch wittert es hin und wieder aus Felſen und aus feuchten Mauern. dieſes letztere findet nämlich da Statt, wo der Mauerkalk Magneſia enthält, und zum Verputzen Gyps angewendet wird. Das Bitterſalz wird als Laxirmittel häufig gebraucht, und hat nach und nach verſchiedene Namen erhalten, z. B. Sal amarum anglicanum, Sal angl. catharticum, Sal epsomense, Sal seidlicense u. ſ. w. Es wird übrigens nicht bloß durchs Abdampfen ſolcher Mineralwäſſer, worin es ſchon natürlich vorhanden iſt, ſondern auch aus der Mutterlauge von Salinen, welche Magneſiumchlorid (ſalzſaure Magneſia) enthält, durch Zerſetzung derſelben mit Schwefelſäure oder calcinirtem ſchwefelſauren Eiſenoxyd erzeugt, wobei Eiſenchlorid (ſalzſaures Eiſen) in der Mutterlauge bleibt. Auch aus ſchwefelkieshaltigem Talkſchiefer wird durchs Röſten, Verwittern und Auslaugen deſſelben Bitterſalz gewonnen, indem das Schwefeleiſen des Schwefelkieſes hierbei oxydirt und ſo in ſchwefelſaures Eiſenoxydul und ſchwefelſaure Magneſia verwandelt wird.

Die nach einer dieſer Methoden gewonnene käufliche ſchwefelſaure Magneſia kömmt in kleinen meiſtens zerbrochenen Prismen im Handel vor, weil die bis

zum Kryſtalliſations-Punkte abgedampfte Salzlauge bis zum völligen Erkalten gerührt wird, um die Bildung größerer Kryſtalle zu verhindern; auch iſt das käufliche Bitterſalz häufig mit ſchwefelſaurem Natron, ſalzſaurer Magneſia, ſchwefelſaurem Eiſen u. ſ. w. verunreiniget. Wenn man es in ſeinem gleichen Gewichte heißen Waſſers auflöſt und langſam kryſtalliſiren läßt, ſo ſchießt es in anſehnlichen ſo wenig geſchobenen vierſeitigen Prismen mit zwei Zuſchärfungsflächen an, daß ſie faſt rechtwinklich erſcheinen. Es hat ein ſpec. Gewicht von 1660, ſchmeckt unangenehm ſalzig bitter, iſt bei mittlerer Temperatur in 2 Theilen und bei höherer Temperatur in ſeinem gleichen Gewichte Waſſer auflöslich. In trockner warmer Luft verwittern die Kryſtalle; wenn ſie Neigung zum Zerfließen zeigen, ſo rührt dieß gewöhnlich von anhängender ſalzſaurer Magneſia her. In der Hitze ſchmelzen aber die Kryſtalle, in ihrem eigenen Kryſtallwaſſer, worauf ſie zu einer weißen Maſſe austrocknen, welche erſt in ſtarker Weiß-Glühhitze wieder zu ſchmelzen beginnt. Die völlig waſſerfreie, ſchwefelſaure Magneſia beſteht aus

		nach Berzelius		Wenzel	Gay-Luſſac.
1 Äq. $\dot{Mg}$	=	258,353	34	35,5	33,1
1 „ $\dddot{S}$	=	501,165	66	64,5	66,9
		759,518	100	100,0	100,0

Im *kryſtalliſirten Zuſtande* enthält die *ſchwefelſaure Magneſia* noch 6 Äquivalente Waſſer, was ſich aus verſchiedenen Analyſen leicht berechnen läßt. Es fand nämlich

	Bergmann;	Dalton;	Berzelius;	Monjon;	Vogel
$\dot{Mg}$	19	19	19,07	19	18
$\dddot{S}$	33	37	38,15	32	33
$\dot{\underline{H}}$	48	44	42,78	49	48
	100	100	100,00	100	100

Wenn man eine geſättigte Auflöſung der ſchwefelſauren Magneſia mit Ammoniak verſetzt, ſo ſetzt ſich eine überbaſiſche ſchwefelſaure Magneſia körnig ab, welche 67,5 Magneſia, 1,6 Schwefelſäure und 30,9 Waſſer enthält (Berzelius); mithin als eine Verbindung von Magneſia-Hydrat mit etwas Sulfat angeſehen werden kann.

Wenn man die Auflöſung der ſchwefelſauren Magneſia mit einer verhältnißmäßig geringern Menge Ammoniak vermiſcht, oder Magneſia-Hydrat mit einer Solution von ſchwefelſaurem Ammoniak behandelt, ſo bildet ſich eine

Schwefelſaure Ammoniak-Magneſia in rhomboidalen Prismen, welche in Waſſer weit ſchwieriger auflöslich ſind als das Bitterſalz und das ſchwefelſaure Ammoniak für ſich, einen ſtechend bitterlich ſalzigen Geſchmack beſitzen, und nach Mitſcherlich 9,00 Proc. Ammoniak, 10,58 Magneſia, 42,33 Schwefelſäure und 38,09 Waſſer enthalten; ſie berechnen ſich alſo als eine Verbindung von 1 Äq. ſchwefelſ. Magneſia und 1 Äq. ſchwefelſ. Ammoniak.

5. Phosphorſaure Magneſia findet ſich in geringer Menge in einigen organiſchen Körpern, läßt ſich übrigens auch leicht künſtlich darſtellen, z. B. durch Vermiſchung einer geſättigten Bitterſalzſolution mit phosphorſaurem Natron. Es kryſtalliſirt die phosphorſaure Magneſia in ſechsſeitigen Prismen oder Nadeln, die einen kühlend ſalzigen Geſchmack beſitzen, in 15 Theilen kalten Waſſers auflöslich ſind, in trockner Luft verwittern und in der Hitze zu einem durchſichtigen Glaſe ſchmelzen.

Wenn man dieſes einfache Magneſia-Phosphat mit kochendem Waſſer behandelt, ſo zerfällt es in ein ſaures Phosphat, welches ſich auflöſt, und ein baſiſches, welches als weißes Pulver zurückbleibt (Riffault).

6. Phosphorſaure Ammoniak-Magneſia. Dieſes Salz bildet ſich bei der Fäulniß des menſchlichen

Harns, und findet ſich bisweilen in Blaſenſteinen. Es fällt als weißes kryſtalliniſches Pulver nieder, oder kryſtalliſirt in vierſeitigen mit vier Flächen unregelmäßig zugeſpitzten Prismen, wenn phosphorſaure Magneſia mit phosphorſaurem Ammoniak im aufgelöſten Zuſtande, und überhaupt faſt überall, wo Phosphorſäure, Ammoniak und Magneſia zuſammentreffen. Dieſe phosphorſaure Ammoniak-Magneſia zeichnet ſich durch ihre äußerſt geringe Auflöslichkeit im Waſſer aus, weßhalb ſie auch keinen Geſchmack beſitzt. In Salzſäure aber, ſo wie auch in Salpeterſäure, Eſſigſäure ꝛc. iſt ſie auflöslich. In der Hitze ſchmilzt dieſes Salz zu einem durchſichtigen Glaſe von ſaurer phosphorſaurer Magneſia, indem ſich das Ammoniak verflüchtigt. Nach Lindbergſon beſteht die phosphorſaure Ammoniak Magneſia aus, 1 Äq. Ammon., 1 Äq. Magneſia, 2 Äq. Phosphorſäure und 4 Äq. Waſſer; nach Riffault aber aus 1 Äq. Amm. 1 Magn. 1 Säure und 5 Waſſer.

7. Boraxſaure Magneſia findet ſich im Mineralreiche als Boracit in modificirten Würfeln, welche weiß glänzend, ziemlich hart und unauflöslich in Waſſer, aber auflöslich in Salpeterſäure ſind. Der Baracit beſteht aus

	nach Arfvedſon		Stromeyer
3 Äq. $\dot{Mg}$ =	775,059	30,3	33
2 = $\ddot{Bo}$ =	1743,932	69,7	67
	2518,991	100,0	100

8. Salpeterſaure Magneſia. Bildet ſich häufig, wo aufgelockerte kohlenſaure Magneſia oder verweſende magneſiahaltige Körper der Einwirkung warmer, feuchter Luft ausgeſetzt ſind, und findet ſich daher in Brunnen und in Salpeterplantagen. Kryſtalliſirt in rhomboid. Prismen oder Nadeln, hat ein ſpec. Gewicht von 1,736, einen bitterlich ſtechenden Geſchmack, iſt an der Luft zerfließ-

lich, und ſowohl im Waſſer als auch in Alkohol leicht auflöslich. Beim Erhitzen ſchmilzt dieſes Magneſia-Nitrat, es entweicht ſalpetrichte Säure und Sauerſtoffgas und im Rückſtande bleibt Magneſia. Auf glühenden Kohlen verpufft dieſes Salz nur ſchwach. Es beſteht aus

	nach Bucholz	Richter		Berthollet.
1 Aq. $\dot{Mg}$ =	258,353	30	30,4	33,6
1 „ $\ddot{N}$ =	677,036	70	69,6	66,4
	935,389	100	100,0	100,0

Dieſes Magneſia-Nitrat verbindet ſich mit ſalpeterſaurem Ammoniak zu einem in Nadeln kryſtalliſirbaren Salze, welches 11 Theile Waſſer zur Auflöſung bedarf, und an der Luft weniger ſchnell zerfließt wie die einfache ſalpeterſaure Magneſia.

9. Oxalſaure Magneſia fällt als weißes Pulver langſam nieder, wenn neutrales oxalſaures Kali mit ſalzſaurer Magneſia vermiſcht wird; iſt im Waſſer ſchwer auflöslich, und im Alkohol gänzlich unauflöslich. Wird die Präcipitation mit oxalſaurem Ammoniak bewirkt, ſo iſt die Verbindung gewöhnlich eine oxalſaure Ammoniak Magneſia.

10. Weinſteinſaure Magneſia iſt weiß, und im Waſſer faſt unauflöslich; mit freier Säure aber iſt das Salz auflöslich, und es kryſtalliſirt eine ſaure weinſteinſaure Magneſia in durchſichtigen kurzen ſechsſeitigen Prismen (Bergmann). — Die Auflöſung des ſauren weinſteinſauren Kali mit Magneſia-Hydrat neutraliſirt giebt ein Salz, welches nicht kryſtalliſirbar zu ſeyn ſcheint, an der Luft feucht wird, und in Waſſer leicht auflöslich iſt. (Thenard).

11. Citronenſaure Magneſia fällt als weißes lockeres Pulver langſam aus der Auflöſung nieder, iſt in freier Citronenſäure leicht auflöslich nicht kryſtalliſirbar.

12. Eſſigſaure Magneſia kryſtalliſirt ſchwierig, zerfließt an der Luft, iſt in Waſſer und Weingeiſt leicht auflöslich, und beſteht nach Richter aus 28,9 Proz. Magneſia und 71,1 Eſſigſäure.

13. Äpfelſaure Magneſia iſt nach Scheele an der Luft zerfließlich, nach Donavan hingegen kryſtalliniſch luftbeſtändig.

14. Bernſteinſaure Magneſia iſt zwar fähig zu kryſtalliſiren, wird aber gewöhnlich als eine gummiähnliche in Waſſer auflösliche Maſſe erhalten.

15. Benzoeſaure Magneſia iſt ebenfalls in Waſſer leicht auflöslich, und ſchwierig in regelmäßigen Kryſtallen zu erhalten.

16. Oel- und talgſaure Magneſia (Magneſiaſeife). Durch Zerſetzung der gemeinen Oelſeife mittelſt Bitterſalz erhält man nach Berthollet eine Magneſiaſeife, als eine weiße fettige, bei gelinder Wärme ſchmelzbare, beim Erkalten durchſichtig werdende, in kochendem Waſſer unauflösliche, jedoch in Alkohol und fetten Ölen auflösliche Maſſe. Wenn man Magneſiahydrat mit Schweinfett kocht, ſo erfolgt die Verſeifung nur unvollkommen (Chevreul).

§. 214.

Schwefelmagneſium.

Waſſerfreie ſchwefelſaure Magneſia in einem Kohlentiegel geglüht, verwandelt ſich in Schwefelmagneſium, wobei ſich jedoch der größere Theil des Schwefels verflüchtiget, ſo daß ſich in dem geglühten Rückſtande gewöhnlich freie Magneſia nebſt Schwefelmagneſium befindet. Berthier erhielt auf dieſe Weiſe von 100 Theilen calcinirtem Bitterſalze 39,5 weißen zerreiblichen Rückſtand, welcher aus 7,2 Proc. Magneſium, 12,0 Schwefel und 78,0 Magne-

ſia beſtand, mithin ſich nur zum kleinern Theil in Waſſer auflöſte, indem die Magneſia zurückblieb. Wahrſcheinlich beſteht das einfache Schwefel-Magneſium aus

1 Äq.	Mg	=	201,165	56
1 „	S	=	158,353	44
			359,518	100

Wenn Berthier 9 Gewichtstheile Magneſium (ſtatt 7,2) auf 12 Theile Schwefel gefunden hätte, ſo würde dieſes mit der ſtöchiometriſchen Berechnung vollkommen übereinſtimmen.

Durch gelindes Erhitzen der Magneſia mit der Hälfte ihres Gewichts Schwefel erhält man eine gelbe locker zuſammenhängende Maſſe, welche nur ein Gemenge von Schwefel und Magneſia zu ſeyn ſcheint. Auf jedem Falle iſt die Affinität des Magneſiums zum Schwefel ſo gering, daß letzterer in der Glühhitze zum Theil aus dieſer Verbindung getrieben werden kann.

Leitet man durch ein in wenig Waſſer vertheiltes Magneſia-Hydrat Schwefelwaſſerſtoffgas, ſo wird dieſes abſorbirt, und die Magneſia löſt ſich langſam zu einer klaren Flüſſigkeit, welche eine Verbindung von Schwefelmagneſium mit Schwefelwaſſerſtoff zu ſeyn ſcheint, und an der Luft und durchs Kochen ſehr leicht zerſetzt wird. Wenn man eine Auflöſung von ſchwefelſaurer Magneſia mit einer angemeſſenen Quantität Schwefelbaryum vermiſcht, ſo fällt ſchwefelſaurer Baryt nieder, und in der Flüſſigkeit bleibt Schwefelmagneſium aufgelöſt, welches einen hepatiſchen Geſchmack hat, an der Luft gelb wird und bald eine Zerſetzung erleidet.

C.

Grundlagen der Erde.

§. 215.

Die brennbaren Radikale der Erden im engern Sinne unterſcheiden ſich von jenen der alkaliſchen Erden nicht allein dadurch, daß ſie als Oxyde im Waſſer unauflöslich ſind, mithin durchaus nicht alkaliſch reagiren (§§. 21 u. 22), und zu Säuren eine weit geringere oder gar keine Affinität beſitzen, ſondern auch dadurch, daß ſie im reinen ſauerſtofffreien Zuſtande weniger brennbar und weniger metallähnlich ſind, ſo, daß ſie das Waſſer nicht zerlegen, mithin damit ausgewaſchen, und von auflöslichen Beimengungen gereiniget werden können, wodurch ſie ſich in mancher Beziehung auf der einen Seite mehr den weniger flüchtigen Ametallen, nämlich dem Schwefel, Selen, Phosphor, Boron und Kohlenſtoffe, und auf der andern mehr den unedlen Metallen als den Metalloiden der alkaliſchen Baſen anreihen.

Übrigens theilen ſich die Erden in zwei Gruppen, nämlich 1) in ſolche, welche entweder gar keine oder nur eine ſehr geringe Affinität zu Säuren beſitzen, im Gegentheil ſich zu den Salzbaſen wie Säuren verhalten, mithin in ätzendem Kali auflöslich ſind, nämlich Kieſelerde, Alaunerde und Beryllerde; und 2) in ſolche, welche ſich den baſiſchen Oxyden anreihen, eine ſtärkere Affinität zu Säuren beſitzen, und in ätzender Kalilauge unauflöslich ſind, nämlich Zirkonerde und Yttererde. An dieſe letztern reihen ſich die Oxyde der elektropoſitivern und am ſchwierigſten reducirbaren Metalle z. B. Cerium, Mangan, Eiſen an.

§. 216.

Silicium, Kieſel (Si = 277,478).

Geſchichte und Vorkommen. Wenn wir von der Beſchaffenheit der Erdenrinde auf das Innere unſers Planeten ſchlie-

ßen dürfen, ſo läßt ſich beweiſen, daß das Silicium nebſt Sauerſtoff den größten Theil der feſten Maſſe der Erde ausmache, denn die Kieſelerde iſt der Hauptbeſtandtheil der Urgebirge, welche bekanntlich die höchſten Berge bilden und in die größten noch nie erforſchten Tiefen reichen, und das feſte Gerippe unſers Planeten ausmachen. In allen dieſen erdigen Maſſen findet ſich das Silicium durchaus nur oxydirt, nämlich als Kieſelerde, und als ſolche kömmt ſie mitunter ſehr rein vor, nämlich als Bergkryſtall, als Quarz. Meiſtens iſt ſie aber mit Alaunerde, Magneſia, Kalk, Eiſenoxyd, Manganoxyd, Kali, Naton u. ſ. w. verbunden in verſchiedenen Abänderungen des Quarzes, im Hornſtein, Kieſelſchiefer, Feuerſtein, Chalcedon, Hyalith, Opal, Feldſpath, Glimmer, Hornblende u. ſ. w. und in allen durch Feuer oder Waſſer daraus entſtandenen erdigen Mineralien, z. B. im Bimſtein, Obſidian, Pechſtein, Lava, Baſalt, Thon, Lehm, Sand, Sandſtein ꝛc. ꝛc. Überdieß findet ſich die Kieſelerde auch in den meiſten Mineralwäſſern, in Pflanzen und Thieren. In der organiſchen Natur macht ſie aber in der Regel nur einen geringen Beſtandtheil aus, welchen man in der Aſche findet; nur in einigen Gewächſen, welche auf Kieſelboden wachſen, z. B. im Bambusrohre, bildet die Kieſelerde bisweilen hornſteinartige Concremente.

Obgleich nun das Siliciumoxyd, nämlich der Quarz ſeit Jahrtauſenden gekannt, und von allen übrigen Körpern unterſchieden wird, ſo iſt es doch erſt Berzelius im Jahre 1823 geglückt, das Silicium (welches er Kieſel nennt) daraus darzuſtellen.

Darſtellung. a) Wenn man in Kieſelfluorgas (§. 57.) Kalium erhitzt, ſo überzieht es ſich mit einer ſchwarzen Kruſte, entzündet ſich endlich und brennt mit rothem Feuer. Das Produkt iſt eine braune ſchlackige Maſſe aus Silicium und Kaliumfluorid beſtehend; letzteres wird daraus vom Waſſer ausgezogen, und das Silicium bleibt unauflöslich

zurück; allein meiſtens mit einem ſchwerauflöslichen Salze, aus Fluor-Silicium-Kalium beſtehend, verunreiniget, welches nur durch oft wiederholtes Auswaſchen mit Waſſer entfernt werden kann.

b) Wenn man Kieſelfluorgas in Waſſer leitet, wodurch ein Antheil Flußſäure und Kieſelerde gebildet wird, und die Flüſſigkeit mit Kali ſättiget, ſo erhält man eine Verbindung von kieſelflußſaurem Kali, welche ſich als eine gallertartige Maſſe aus der Flüſſigkeit abſetzt, und aus 1 Äq. Kalium, 2 Äq. Silicium und 3 Äq. Fluor, oder aus 1 Äq. Kali, 2 Äq. Kieſelerde und 3 Äq. Flußſäure zu beſtehen ſcheint, und nach Berzelius zur Darſtellung des Siliciums am beſten geeignet iſt. Man wäſcht nämlich dieſe Verbindung mit Waſſer aus, trocknet ſie bei ſtrenger, jedoch nicht zum Glühen reichender Hitze vollkommen aus, und ſchichtet ſie in einer Röhre von Eiſen oder Glas mit Kalium. Hierauf erhitzt man die Röhre bis zum Schmelzen des Kaliums, wobei die Maſſe mit einem Eiſendraht gut umgerührt werden muß. Wird die Röhre endlich über der Weingeiſtlampe etwas ſtärker erhitzt, ſo wird die ſchmelzende Maſſe, bevor noch die Röhre von Außen zu glühen anfängt, von Innen heraus glühend. Das Kalium verbrennt auf Koſten der Kieſelerde, welche dabei reducirt wird, und erzeugt eine leberbraune zuſammenhängende Maſſe, welche in kaltes Waſſer gebracht wird, wobei ſich Waſſerſtoffgas entwickelt, weil ſich der nicht mit Fluor vereinigte Antheil des Kaliums zu Kali oxydirt, während ſich das Silicium abſcheidet, welches anfangs mit vielem kalten und zuletzt mit warmen Waſſer ausgewaſchen werden muß. Anfangs darf kein warmes Waſſer angewendet werden, weil das vorhandene freie Kali eine Oxydation und Auflöſung des Siliciums bewirken würde.

c) Es läßt ſich das Silicium zwar auch durchs Glü-

hen der Kieſelerde mit Kalium reduciren, allein man erhält es dabei nur unrein und in geringer Menge.

d) Wenn man gleiche Gewichtstheile Kieſelerde und Schwefel zuſammen mengt und in einer Retorte einer mäßigen Glühhitze ausſetzt, ſo entwickelt ſich viele ſchwefelichte Säure, und im Rückſtande bleibt eine graue, ſchlakkige Maſſe, welche Silicium zu enthalten ſcheint, denn wenn man dieſe Maſſe mit ätzender Kalilauge auskocht, ſo löſt ſich Schwefel auf, und aus der Flüſſigkeit ſchlägt ſich ein ſchwarzes in Waſſer und in Säuren unauflösliches Pulver nieder, welches ſich wie Silicium zu verhalten ſcheint. (Van Mons).

Eigenſchaften. Das Silicium erſcheint nach ſorgfältigem Auswaſchen und Trocknen als ein dunkelbraunes Pulver, dem Boron ähnlich; es färbt ſtark ab, iſt unſchmelzbar, wird jedoch wie die Kohle und das Boron in ſtarker Glühhitze dichter, ſchwerer, härter und dunkler an Farbe; es iſt kein Leiter für Elektricität, gehört alſo eigentlich in die Reihe der Ametalle. Im nicht geglühten Zuſtande iſt das Silicium an der Luft ziemlich leicht entzündlich und brennt mit großer Lebhaftigkeit; allein es verbrennt dabei doch nur ungefähr ein Drittheil, das Übrige wird von der neugebildeten Kieſelerde geſchützt. In Sauerſtoffgas erfolgt die Verbrennung mit größerer Lebhaftigkeit, jedoch auch nur unvollſtändig; dabei erſcheint eine ſchwache blaue Flamme, und es bildet ſich etwas Waſſer; woraus ſich ergiebt, daß das Silicium, wie es von Berzelius dargeſtellt wurde, mit der vegetabiliſchen Kohle einige Ähnlichkeit hat, und noch Waſſerſtoff enthält, was von Waſſerzerlegung durch das Kalium herzurühren ſcheint. Von Säuren, ſelbſt vom Königswaſſer, wird das Silicium weder oxydirt noch aufgelöſt, allein von liquider Flußſäure, wird es unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas aufgelöſt. Ko-

chende ätzende Kalilauge wirkt gleichfalls auflöſend auf das Silicium.

Jn einem bedeckten Platintiegel ſtark ausgeglühtes Silicium iſt dunkelchokoladebraun, ſchwerer als conc. Schwefelſäure, und weder in der atmoſphäriſchen Luft noch in Sauerſtoffgas entzündlich; auch läßt es ſich weder mit Salpeter noch mit chlorſaurem Kali verbrennen. Auch Flußſäure und kochende Kalilauge wirken nicht darauf; allein von einem Gemiſch aus Flußſäure und Salpeterſäure wird das ausgeglühte Silicium unter Entwicklung von Salpetergas aufgelöſt.

§. 217.

Kieſelerde, Kieſelſäure, Siliciumoxyd. ($\dddot{Si} = 577{,}478$).

Obgleich das ausgeglühte Silicium als fix und unſchmelzbar, ſehr luft- und feuerbeſtändig, auch durch Säuren nicht oxydirbar iſt, ſo beſitzt es doch bei hoher Temperatur eine außerordentlich ſtarke Affinität zum Sauerſtoff, es verbrennt und verwandelt ſich in Kieſelerde; und wenn es einmal oxydirt iſt, ſo läßt es ſich äußerſt ſchwierig reduciren. Am leichteſten oxydirt ſich das Silicium unter Mitwirkung alkaliſcher Subſtanzen. Wenn man es daher mit trocknem kohlenſauren Kali oder Natron mengt, und das Gemenge erhitzt, ſo verbrennt das Silicium ſchon unter der Glühhitze, und verwandelt ſich in kieſelſaures Kali oder Natron. Merkwürdig iſt es, daß das Silicium vom ſchmelzenden Salpeter nicht oxydirt wird, daß aber, ſobald kohlenſaures Kali zugleich einwirkt, ſogleich eine Verpuffung erfolgt. Dieſes ſcheint davon herzurühren, daß die Affinität zwiſchen Kali und Salpeterſäure bei geringer Hitze, wobei der Salpeter ſchmilzt, vom Silicium nicht überwunden werden kann, daß aber die weit ſchwächere Kohlen-

ſäure der Verwandtſchaft des Siliciums zum Sauerſtoffe und der Kieſelerde zum Kali nicht zu widerſtehen vermag.

Erhitzt man aber ein Gemenge von Silicium und Salpeter zum vollen Weißglühen, ſo verbrennt es mit ungewöhnlicher Heftigkeit auf Koſten der Salpeterſäure, wenn auch kein kohlenſaures Kali im Spiele iſt, weil mit geſteigerter Glühhitze die Affinität zwiſchen Kali und Salpeterſäure, ſo wie zwiſchen Stickſtoff und Sauerſtoff, ſo ſehr geſchwächt wird, daß ſie endlich auch vom Silicium überwunden werden kann.

Das durch Verbrennung des Siliciums erzeugte Oxyd iſt ganz identiſch mit der im Bergkryſtall, Quärz, Feuerſtein, Chalcedon u. ſ. w. vorkommenden Kieſelerde; eine höhere oder niedrigere Oxydationsſtufe des Siliciums iſt gegenwärtig nicht bekannt. Wenn man keinen reinen Quarz beſitzt, ſo kann man ſich aus gewöhnlichem Quarz, Feuerſtein u. d. gl. auf folgende Weiſe reine Kieſelerde darſtellen.

Das Mineral wird geglüht, in Waſſer abgelöſcht, zu feinem Pulver zerrieben, im Silbertiegel mit drei Theilen kohlenſauren Kali bei dunkler Rothglühhitze geſchmolzen, die Maſſe dann in verdünnter Salzſäure aufgeweicht, neuerdings bis zur Trockne abgedampft, dann mit ſehr verdünnter Salzſäure ausgekocht, mit Waſſer fleißig ausgewaſchen, endlich geglüht. Dieſes Verfahren gründet ſich darauf, daß ſich die Kieſelerde im ſchmelzenden Kali auflöſt, wobei die Kohlenſäure ausgetrieben wird, daß durchs Aufweichen mit Salzſäure, ſowohl das Kali als auch die fremden Beſtandtheile, welche im Quarze vorzukommen pflegen, z. B. Alaunerde, Eiſenoxyd, Manganoxyd u. ſ. w. als Chlorverbindungen auflöslich gemacht, und von der Kieſelerde geſchieden werden, welche mit Salzſäure oder Chlor keine Verbindung einzugehen vermag; daß aber die Maſſe deſſen ungeachtet noch einmal zur Trockne abgedampft werden muß, weil die aus dem Kaliſilikate durch Salzſäure

ausgeſchiedene Kieſelerde als Hydrat auftritt, welche in Waſſer etwas auflöslich iſt, allein beim Abdampfen bis zur Trockne den Waſſergehalt verliert und unauflöslich wird, während die Verbindungen des Kali, der Alaunerde, der Metalloxyde mit Salzſäure auch bei dieſem Abdampfen auflöslich bleiben, und durchs Auswaſchen mit ſchwacher Salzſäure und Waſſer leicht entfernt werden können.

Die künſtlich dargeſtellte Kieſelerde erſcheint als ein weißes rauh anzufühlendes glanzloſes Pulver, im Mineralreiche aber kömmt ſie (als kryſtalliſirter Quarz, Bergkryſtall) in ſehr anſehnlichen ſechsſeitigen Pyramiden und Priſmen kryſtalliſirt vor, welche glasartig glänzend, durchſichtig, völlig ungefärbt, von 2,660 bis 2,700 ſpec. Gewicht, und ſo hart ſind, daß ſie mit dem Stahle Funken geben. Im Geſtelle vom Hochöfen findet ſich bisweilen Kieſelerde als eine faſerige ſeidenglänzende Maſſe. Übrigens iſt die Kieſelerde unſchmelzbar; nur vor dem Knallgebläſe ſchmilzt ſie zu einer Glasperle. In Waſſer und Säuren — Flußſäure, Phosphorſäure und Boraxſäure ausgenommen — iſt ſie im waſſerfreien Zuſtande unauflöslich. Im ſchmelzenden Kali und Natron iſt ſie auflöslich; aber vom Ammoniak wird ſie nicht aufgelöſt.

Wenn eine Verbindung von 1 Theil Kieſelerde mit 2 bis 3 Theilen Kali oder Natron in Waſſer aufgelöſt, und das Alkali mit einer Säure z. B. mit Salzſäure neutraliſirt wird, ſtatt welcher man auch Salmiak anwenden kann, indem dieſer hier wie Salzſäure wirkt, ſo wird die Kieſelerde als Hydrat ausgeſchieden, welches bei einer beträchtlichen Verdünnung und beſonders bei Überſchuß der als Fällungsmittel zugeſetzten Säure im Waſſer auflöslich bleibt, bei einiger Concentration des Kieſelkali aber, und beſonders wenn man das Fällungsmittel nur bis zur Sättigung des Alkali zuſetzt, gallertartig niedergeſchlagen wird. Wenn man dieſen Niederſchlag gut mit Waſſer auswäſcht

und bei mäßiger Wärme trocknet, ſo erhält man das trockne Kieſelerde-Hydrat, als ein weißes ſich zart anfühlendes Pulver, welches mit Waſſer eine teigige Conſiſtenz annimmt, und nach Kirwan in 1000 Theilen Waſſer auflöslich iſt. Wird das Kieſelerde-Hydrat etwas ſcharf ausgetrocknet, ſo erleidet es eine Zuſammenſinterung, indem es den größern Antheil ſeines Waſſers verliert, und ſo im Waſſer unauflöslich wird. Ein ſolches unauflösliches Hydrat kömmt im Mineralreiche als Opal vor, welcher 9 bis 10 Procent Waſſer enthält, und ſo hart iſt, daß er am Stahle Funken giebt. Allein das künſtlich erzeugte, bei ſehr gelinder Wärme getrocknete, Hydrat enthält wenigſtens 11 bis 12 Procent Waſſer, und iſt im Waſſer etwas auflöslich. Am leichteſten löſt ſich aber das Kieſelerde-Hydrat auf, wenn es gleich im Momente des Entſtehens mit einer hinreichenden Menge Waſſers in Berührung kömmt, und wenn irgend eine freie Säure, ſey es auch nur Kohlenſäure, zugleich vorhanden iſt; daher löſt ſich das Kieſelerde-Hydrat auch in kohlenſauren Alkalien ſehr leicht und in bedeutender Menge auf. In dieſem Zuſtande eines auflöslichen Doppelſalzes aus Alkali, Kieſelerde und Kohlenſäure findet ſich das Kieſelerde-Hydrat häufig im Quellwaſſer aufgelöſt. Aber auch ohne Mitwirkung einer Säure eines Alkali iſt das Kieſelerde-Hydrat im Waſſer auflöslich; dieſe Solution iſt ohne Geruch, ohne auffallenden Geſchmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Übrigens läßt das Kieſelerde-Hydrat ſeinen Waſſergehalt bei gelinder Glühhitze ſehr leicht fahren.

Im waſſerfreien Zuſtande beſteht die Kieſelerde aus

		nach Berzelius	Stromeyer
1 Äq. Si	= 277,478	. . . 48,08	. . . 46
3 „ O	= 300,000	. . . 51,92	. . . 54
	577,478	100,00	100

Das natürliche Kieſelerde-Hydrat (Opal) beſteht aus

			nach Klaproth
2 Äq. $\dot{Si}$ =	1154,956	. . 91	. . 90
1 „ $\dot{H}$ =	112,479	. . 9	. . 10
	1267,435	100	100

§. 218.

Silicate, Kieſelerdige Salze.

Es gehört zum Hauptcharacter und zu den nützlichſten Eigenſchaften der Kieſelerde, ſich mit Salzbaſen zu verbinden, und ſo die Rolle eines elektronegativen Oxyds oder einer Säure zu ſpielen. Dieſe Verbindungen nennen wir Silicate, und bemerken darüber im Allgemeinen nur ſo viel, daß die einfachen Silicate der Alkalien in Waſſer auflöslich ſind, und nur bei einem Überſchuß an Kieſelerde unauflöslich und glasartig werden; daß aber alle Silicate der alkaliſchen Erden, der Erden im engern Sinne, und der Metalloxyde in Waſſer unauflöslich ſind.

Im Einzelnen ſind folgende bemerkenswerth:

1. Ammoniakſilicat (Kieſel-Ammoniak). Friſch präcipitirtes Kieſelerde-Hydrat wird nach Karſten im ätzenden Ammoniak in bedeutender Menge aufgelöſt; allein die Affinität zwiſchen beiden iſt nur gering, denn die Solution reagirt ſtark alkaliſch, und läßt beim Abdampfen das Ammoniak fahren, ſo daß reine Kieſelerde im Rückſtande bleibt; auch läßt ſich die waſſerfreie Kieſelerde nicht mit Ammoniak vereinigen.

2. Kaliſilicat (Kieſelkali) iſt unter allen Silicaten am meiſten bekannt und unterſucht. Wir unterſcheiden darunter hauptſächlich

a) ein baſiſches Silicat, (Kieſelfeuchtigkeit). Wenn man 1 Theil Kieſelerde (feines Quarzpulver) mit 2 Theilen trocknem Kalihydrat, oder mit 2½ bis 3 Thei-

len trocknem kohlenſauren Kali in einem Silbertiegel zuſammenſchmilzt, ſo erhält man ein ungefärbtes völlig durchſichtiges Glas, welches in Waſſer vollkommen auflöslich und an der Luft zerfließlich iſt; übrigens ſtark alkaliſch reagirt, und nach Heinr. Roſe auf 47, 2 Kali, 32 Kieſelerde enthält, mithin aus

3 Äq.	$\dot{K}l$	= 1767	. . .	60
2 =	$\ddot{S}i$	= 1154	. . .	40
		2921		100

zu beſtehen ſcheint.

b) Wenn man eine dickliche Auflöſung dieſes baſiſchen Kaliſilikats zum Sieden erhitzt, ſo iſt es fähig noch einen beträchtlichen Antheil vom feuchten Kieſelerde-Hydrate aufzulöſen, und ſo eine geſättigte Kieſelfeuchtigkeit darzuſtellen, welche von Fuchs Waſſerglas genannt wird. Dieſes läßt ſich ſo darſtellen, daß man ätzende Kalilauge zum Sieden erhitzt, und nach und nach ſo viel friſch präcipitirtes Kieſelerde-Hydrat einträgt, als ſich aufzulöſen vermag. Auf eine wohlfeilere Weiſe erhält man es nach Fuchs, wenn man 15 Theile Quarzpulver und 10 Theile Pottaſche mit 1 Theil Kohlenpulver in einem Tiegel ſchmilzt, bis ſich kein Gas mehr entwickelt, hierauf die Glasmaſſe zu Pulver zerreibt und im 4 bis 5 Theilen Waſſer durch anhaltendes Kochen auflöſt. Die Auflöſung iſt ungefärbt etwas opaliſirend, von Syrupsconſiſtenz klebrig, ſie reagirt alkaliſch und enthält bei 1,250 ſpec. Gew. 28 Proc. waſſerfreies Kaliſilicat. An der Luft trocknet ſie zu einem klaren Glaſe aus, welches keine Feuchtigkeit anzieht, aber im kochenden Waſſer wieder auflöslich iſt. Dieſes an der Luft ausgetrocknete Kaliſilicat iſt ein Hydrat, welches 12 Proc. Waſſer enthält; erhitzt man es zum Glühen, ſo verflüchtiget ſich dieſer Waſſergehalt und das Silicat ſchmilzt zu einem klaren Glaſe. Die wäſſerige Auflöſung des Waſſerglaſes wird vom Alkohol präcipitirt, und von Säuren, ſo

wie auch von den Salzen der Erden und Metalloxyde zerſetzt, indem die Säuren Kieſelerdehydrat, die erdigen und metalliſchen Baſen aber unauflösliche Silicate niederſchlagen. Fuchs fand in dem lufttrockenen Waſſerglaſe 26 Proc. Kali, 62 Kieſelerde und 12 Waſſer; dieß ließe ſich alſo berechnen auf $\dot{K}l^2 \dddot{S}i^5 \dot{H}^4$; allein er erhielt bei einer andern Analyſe ein abweichendes Reſultat, ſo daß die Conſtitution des Waſſerglaſes noch nicht als völlig entſchieden angeſehen werden kann; vielleicht iſt es eine Verbindung von 1 Äq. Kali mit 2 oder 3 Äq. Kieſelerde und 2 Äq. Waſſer. Die nützlichen Anwendungen, welche ſich davon machen laſſen, vorzüglich als Überzug für feuerfängliche Subſtanzen, ſind leicht einzuſehen.

Das einfache Kaliſilicat aus 1 Äq. $\dot{K}l$ und 1 Äq. $\dddot{S}i$ iſt noch nicht unterſucht.

c) Wenn man Kieſelfeuchtigkeit dem Einfluſſe der Luft überläßt, ſo zieht ein Theil des Kali Kohlenſäure an, und es bilden ſich 4ſeitige Pyramiden (Siegling), welche am Stahle Funken geben und von Säuren kaum angegriffen werden, und wahrſcheinlich ein Kaliſilicat mit groſſem Überſchuß an Kieſelerde darſtellen. Ein ſolches in Waſſer unauflösliches Hyperſilicat des Kali (Glas) erhält man auch, wenn man mit 1 Theil reinem Kali 4 bis 5 Theile Kieſelerde, oder mit 1 Theil kohlenſauren Kali 3 bis 4 Theil Kieſelerde bei heftigem Glühfeuer zuſammenſchmilzt. Die Maſſe iſt ein ſehr ſtrengflüſſiges Glas.

3. Natronſilicat. Das Natron verhält ſich zur Kieſelerde auf eine ähnliche Weiſe wie das Kali, man kann damit ebenſalls eine Kieſelfeuchtigkeit, ein Waſſerglas, und ein in Waſſer unauflösliches Natronglas bereiten. Das letztere erhält man durchs Zuſammenſchmelzen von ungefähr 3 Theilen Quarzpulver mit 1 Theil trocknem Natronhydrat, oder kohlenſaurem Natron. Schmilzt man Kaliglas mit Kochſalz zuſammen, ſo erhält man gleichfalls ein Na-

tronglas, indem ſich Kaliumchlorid als ſogenannte Glasgalle ausſcheidet. Das Natronglas iſt härter, dichter und leichter ſchmelzbar als Kaliglas.

4. Lithionſilicat iſt noch nicht unterſucht, wird ſich aber wahrſcheinlich wie Kaliſilicat verhalten.

5. Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magneſia-Silicate ſind in Waſſer unauflöslich, und weit ſchwerer ſchmelzbar als die Silicate der Alkalien; ſie laſſen ſich entweder auf naſſem Wege dadurch erzeugen, daß man ein auflösliches alkaliſches Silicat mit einem auflöslichen Salze einer alkaliſchen Erde zuſammen miſcht, wodurch ein weißer Niederſchlag entſteht, indem die Affinität der Kieſelerde zu den Erden auf naſſem Wege größer iſt, als zu den Alkalien; oder auf trocknem Wege durchs Zuſammenſchmelzen eines innigen Gemenges von Kieſelerde mit einer alkaliſchen Erde, wozu aber ein angemeſſenes Verhältniß genommen und eine ſtarke Weißglühhitze gegeben werden muß, wenn die Miſchung in vollkommenen Fluß kommen ſoll. Einige dieſer Silicate kommen im Mineralreiche vor; ſo z. B. iſt der Tafelſpath ein Kalkſilicat, der Talk, Speckſtein, Meerſchaum, Chondrodit, Serpentin, Ophit, der Chryſolith ein Magneſiaſilicat, letzterer jedoch mit Eiſenſilicat grün gefärbt.

Allein die meiſten im Mineralreiche vorkommenden Silicate der alkaliſchen Erden ſind mehrfach zuſammengeſetzt, und häufig mit Metalloxyd-Silicaten gefärbt; ſo z. B. iſt der Apophyllit (Ichthyophtalm) eine Verbindung von Kalkſilicat mit Kaliſilicat; der Datolith eine Verbindung des Kalkſilicats mit Kalkborats; der Augit, der Diopſit, der Schillerſtein (Diallag) und die Hornblende ſind Verbindungen des Kalkſilicats mit Magneſiaſilicat, jedoch mehr oder weniger mit Eiſenſilicat gefärbt.

Auch das Glas, welches auf Glashütten aus Quarzpulver mit Pottaſche oder Soda (oder Glauberſalz) unter

Zuſatz von Kalk, Bleioxyd u. ſ. w. zuſammengeſchmolzen und verarbeitet wird, iſt nie ein reines Kali- oder Natronſilicat, ſondern immer mit Kalkſilicat oder auch Bleiſilicat verbunden, wodurch das Glas entweder wohlfeiler oder dichter, härter und dauerhafter, oder leichter ſchmelzbar oder für optiſche Zwecke geeigneter wird; auch richtet ſich das quantitative Verhältniß der Ingredienzien nach dem größern oder geringern Grad ihrer Reinheit. Je größer das Verhältniß der Kieſelerde genommen wird, deſto ſchwerer ſchmelzbar und ſchwieriger verarbeitbar, aber auch deſto härter und unauflöslicher wird das Glas; die zur Glasfritte zu nehmende Pottaſche darf nie über 3/4 des Quarzes betragen, ſonſt wird das Glas zu weich und auflöslich, daher trübt es ſich in feuchter Luft (erſtickt). Ein gewöhnliches mittleres Verhältniß der Ingredienzien iſt folgendes: 100 Quarz, 45 bis 48 calcinirte Soda, 12 Kalk und 100 alte Glasſcherben. Das ganze wird gepocht, und hierauf calcinirt (zur Fritte geſchmolzen), bevor man es verarbeitet. Das Schmelzen (im Glasofen) geſchieht in irdenen Tiegeln; die verunreinigenden Salze aus der Soda oder Pottaſche, namentlich Kochſalz, Digeſtivſalz und ſchwefelſaures Kali, ſcheiden ſich als Schaum (Glasgalle) auf dem ſchmelzenden Silicate ab, und müſſen vor der Verarbeitung des Glaſes ſorgfältig abgenommen werden, weil dieſes ſonſt unrein wird (Steinchen und Warzen erhält). Das Flintglas, welches eine Verbindung von Kaliſilicat mit Bleiſilicat iſt, ſoll aus 24 Theilen höchſt reinem Quarz, 8 Theilen Salpeter und 7 Theilen Mennige verfertiget werden. Iſt die Glasfritte eiſenhaltig, ſo erhält man das gemeine grüne Bouteillenglas, nämlich von dem darin befindlichen Eiſenoxydulſilicate gefärbt. Um das Glas zu entfärben ſetzt man dem Glasfluſſe ſolche Subſtanzen zu, welche Sauerſtoff abzugeben, mithin das Färbende zu verbrennen oder höher zu oxydiren vermögen, nämlich Salpeter, Arſenik oder auch

wohl Braunſtein, obgleich ein Überſchuß dieſes letztern ſelbſt wieder das Glas violett färbt. Das ſchmelzend verarbeitete Glas darf nicht ſchnell erkalten, ſonſt wird es außerordentlich ſpröde und zerbrechlich, ſo daß es ſchon bei geringem Erwärmen oder Abkühlen ja ſelbſt bei einiger Erſchütterung von ſelbſt zerſpringt (Bologneſerflaſchen, bataviſche Tropfen). Daher wird das verarbeitete Glas noch heiß in einen eignen mäßig geheitzten Ofen (Kühlofen) gebracht, damit es ſich langſam verkühlt. Je langſamer dieſes Verkühlen geſchieht, deſto elaſtiſcher, und deſto mehr geeignet einen raſchen Temperaturwechſel auszuhalten, wird das Glas.

Gut geſchmolzenes mit glatter Oberfläche und mit einem richtigen Verhältniße Kieſelerde verſehenes Glas wird vom Waſſer und von andern Flüſſigkeiten — Flußſäure ausgenommen — bei gewöhnlicher Temperatur wenig oder gar nicht angegriffen; allein bei höherer Temperatur wirken die concentrirten Säuren, vorzüglich Phosphorſäure, Schwefelſäure, Salpeterſäure, Salzſäure, auch die Laugen fixer Alkalien mehr oder weniger auflöſend darauf ein, und machen das Glas trübe, dünn und mürbe. Die Auflöſungen der alkaliſchen Erden, z. B. Kalkwaſſer und Barytwaſſer machen es zwar ebenfalls trübe, wegen der Affinität der Kieſelerde des Glaſes zu den Erden, welche ſich damit adhäſiv vereinigen, allein ſie löſen nichts davon auf. Im gepulverten Zuſtande aber wird faſt jedes Glas vom Waſſer zum Theil aufgelöſt, und die Auflöſung reagirt alkaliſch; noch leichter wird es in dieſem Zuſtande von Säuren und Alkalien aufgelöſt und zerſetzt.

Wird Glas oder überhaupt ein alkaliſches Silicat mit einem Thonſilicat oder mit Kalkphosphat (Knochenaſche) in einem angemeſſenen Verhältniße zuſammengeſchmolzen, ſo erfolgt eine unvollkommene Auflöſung dieſes Zuſatzes, mithin ein trübes porzellänartiges Glas (Beinglas, Milch-

glas. Borax hingegen läßt ſich damit ungemein leicht zuſammenſchmelzen und macht das Glas leichtflüſſiger, aber auch zugleich weicher und auflöslicher; auch giebt der Borax mit den meiſten erdigen und metalliſchen Silicaten klare Gläſer. Selbſt die freie Boraxſäure, auch die Phosphorſäure, läßt ſich mit einer geringen Menge Kieſelerde und noch mehr mit Silicaten zuſammenſchmelzen.

Obgleich auf naſſem Wege die Affinität der Kieſelerde zu den Erden und Metalloxyden im Allgemeinen größer iſt als zu den Alkalien, ſo tritt doch in der Schmelzhitze wieder der umgekehrte Fall ein; darauf gründet ſich das ſogenannte Aufſchließen der erdigen und metalliſchen Silicate durchs Schmelzen mit Kali oder Natron, welche ſich, wenn ſie im Übermaße angewendet werden, mit der Kieſelerde verbinden, und die Erden und Metalloxyde ausſcheiden.

6. Was die Silicate der baſiſchen Metalloxyde betrifft, ſo bemerken wir hier im Allgemeinen nur ſo viel, daß mehrere derſelben im Mineralreiche vorkommen, aber auch künſtlich erzeugt werden können, daß ſie im Waſſer unauflöslich, mit den alkaliſchen Silicaten aber, und dem Borax ſchmelzbar ſind, und daß die gefärbten Metalloxyde in der Regel auch gefärbte Silicate geben, welche gebraucht werden um farbige Glasflüße, künſtliche Edelſteine, Schmelz- und Porzellänfarben zu erzeugen; ſo z. B. geben Blei- Wismuth- und Antimonoxyd gelbe, Kobaltoxyd blaue, Kupfer- und Chromoxyd, auch Eiſenoxydul grüne, Eiſenoxyd aber, ſo wie auch Kupferoxydul und Goldpurpur rothe, Manganoxyd röthliche oder violette oder braune, Titanoxyd dunkelbraune u. ſ. w. Silicate.

§. 219.

Nichtoxydirte Silicium-Verbindungen.

1. Waſſerſtoffſilicium bildet ſich als eine ſehr lockere Verbindung, wenn nach der Zerſetzung des Fluorſiliciums mit Kalium die Maſſe mit Waſſer ausgewaſchen wird, wobei ſich das freie Kalium durch Waſſerzerſetzung oxydirt und das Silicium mit Waſſerſtoff verbindet. Allein beim Erhitzen verflüchtiget ſich und verbrennt der Waſſerſtoff und hinterläßt das Silicium.

2. Chlorſilicium. In Chlorgas erhitzt, entzündet ſich das Silicium und brennt, indem es mit Chlor eine Verbindung bildet, die ſich in der Kälte zu einer gelblichen Flüſſigkeit condenſiren läßt. Dieſes Chlorſilicium iſt ſehr flüchtig, wirkt auf die Augen ſehr reizend, hat einen ſauren ſtechenden Geruch, raucht an der Luft, und wird vom Waſſer in Salzſäure und Kieſelerde verwandelt. Lakmuspapier wird davon geröthet. Wird das Chlorſilicium mit Kalium erhitzt, ſo verbrennt dieſes, und man erhält Chlorkalium, und eine Verbindung von Silicium mit Kalium (Kieſelkalium). Das Chlorſilicium beſteht aus 17,3 Silicium und 82,7 Chlor (Berzelius). Nach Örſtedt erhält man es auch, wenn man Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Kieſelerde und Kohle leitet.

3. Bromſilicium iſt noch nicht unterſucht, wahrſcheinlich wird die Verbindung dem Chlorſilicium ähnlich ſeyn — Mit Jod hat Berzelius das Silicium nicht verbinden können.

4. Fluorſilicium (Kieſelflußſaures Gas, flußſaures Kieſelgas) bildet ſich, wenn Flußſäure mit Kieſelerde oder mit einem Silicate, z. B. mit Glas, in Berührung kömmt, indem ſich höchſt wahrſcheinlich der Waſſerſtoff der Flußſäure mit dem Sauerſtoffe der Kieſelerde vereiniget. Wenn man alſo gepulverten Flußſpath mit con-

centrirter Schwefelſäure in einem gläſernen Apparate übergießt und erwärmt, ſo wird das Glas zerfreßen, indem ſich das Fluor ſowohl mit dem Silicium, als auch mit dem Kalium oder Natrium deſſelben vereiniget, und man erhält ſtatt Flußſäure, Fluorſilicium-Gas (§. 57.), worauf ſich das Glasätzen mittelſt Flußſäure gründet. Dieſes Fluorſiliciumgas, welches man aus einem Gemenge von Quarz und Flußſpathpulver mittelſt concentrirter Schwefelſäure entwickeln und über Queckſilber auffangen kann, bildet in kalter feuchter Luft kleine weiße Kryſtallbüſchel, welche ſauer reagiren, einen ſauren ſcharfen Geſchmack beſitzen, in der Wärme zerfließen, Flußſäure von ſich geben, und Kieſelerde zurücklaſſen. Vom Waſſer wird das Fluorſiliciumgas in großer Menge abſorbirt, und ebenfalls durch Waſſerzerlegung in Flußſäure, welche mit etwas Fluorſilicium verbunden bleibt, und Kieſelerde-Hydrat, das ſich als weiße Flokken niederſchlägt, verwandelt. Von der kryſtalliſirten Boraxſäure wird das Fluorſiliciumgas gleichfalls in bedeutender Menge abſorbirt; auch aus dieſer Verbindung wird das darin enthaltene Silicium vom Waſſer größtentheils in Kieſelerde umgewandelt und als Hydrat ausgeſchieden. Zu Alkalien, Erden und Metalloxyden verhält ſich das Fluorſiliciumgas wie eine Säure; es wird von den Hydraten derſelben abſorbirt, und in kieſelflußſaure Salze verwandelt, welche ſauer reagiren. Die kieſelflußſauren Alkalien ſind in Waſſer auflöslich und kryſtalliſirbar; ſie wurden von Berzelius mit großer Sorgfalt unterſucht.

5. Schwefelſilicium. Wird Silicium im Schwefeldampf bis zum Weißglühen erhitzt, ſo entzündet es ſich und brennt mit rothem Feuer. Das Produkt iſt eine weiße erdige Maſſe, welche von trockener Luft nicht verändert wird, auch beim Glühen an der Luft nur langſam ſchwefelichte Säure bildet; allein vom Waſſer wird dieſes Schwefelſilicium ſehr ſchnell in Schwefelwaſſerſtoffgas

und Kieſelerde-Hydrat welches im Waſſer ſehr auflöslich iſt, verwandelt. Berzelius fand das Schwefelſilicium aus 30 Silicium und 70 Schwefel zuſammengeſetzt; mithin läßt ſich vermuthen, daß es eine Verbindung von 1 Äq. Silicium mit 3 Äq. Schwefel darſtelle. — Mit Selen wird das Silicium wahrſcheinlich eine ähnliche Verbindung darſtellen wie mit Schwefel.

6. Kohlenſtoffſilicium. Berzelius fand, daß, wenn man zur Reduction des Siliciums kohlenſtoffhaltiges Kalium anwendet, ein Gemenge von Silicium und Kohlenſtoffſilicium entſteht, welches beim Verbrennen kohlenſaures Gas von ſich giebt.

7. Silicium-Metalle. Wenn man Eiſen, Kupfer u. ſ. w. entweder als Feilſpäne oder Oxyde mit Kieſelerde und Kohlenpulver innig mengt und in einem bedeckten Tiegel vor dem Gebläſe der Weißglühhitze ausſetzt, ſo erhält man ſpröde metalliſch-glänzende Legirungen der Metalle mit Silicium (und wohl auch mit Kohlenſtoff), welche beim Verbrennen oder Behandeln mit Säuren Kieſelerde und Metalloxyde geben.

§. 220.

Alumium, Aluminium. (Al = 171,167).

Geſchichte und Vorkommen. Nach der Kieſelerde iſt es unſtreitig die Alaunerde, welche unter den erdigen Subſtanzen hinſichtlich ihres häufigen Vorkommens und vielen Nutzens die größte Aufmerkſamkeit verdient. Sie iſt auch gewöhnlich nur mit Kieſelerde verbunden anzutreffen, z. B. im Feldſpath, Glimmer, Schiefer, Thon, Mergel, Sandſtein, Baſalt, Porphyr, Pechſtein, Bimſtein, in der Wacke, Lava u. ſ. w. Frei von Kieſelerde und rein kömmt die Alaunerde nur ſelten in der Natur vor nämlich als Korund (Saphir, Demantſpath, Schmirgel). Im Pflanzenreiche

finden wir ſie ebenfalls nur in geringer Menge nämlich in der Aſche einiger Gewächſe. Im Thierreiche ſcheint ſie gar nicht vorzukommen. Da ſie die erdige Baſis des Alauns iſt, ſo nennen wir ſie Alaunerde; und da ſie im Thon einen Hauptbeſtandtheil ausmacht, und daraus ebenfalls dargeſtellt werden kann, ſo wird ſie auch Thonerde genannt. Obgleich der Alaun, der Thon und andere alaunerdige Mineralien ſchon längſt bekannt waren, obgleich man ſchon längſt wußte, daß aus dem Alaun durch Alkalien eine erdige Subſtanz geſchieden werden könne, ſo hat man die charakteriſtiſchen Eigenſchaften und die Eigenthümlichkeit der Alaunerde doch erſt in der Mitte des vorigen Jahrhunderts durch Marggraf kennen gelernt; und erſt ſeit wenigen Jahren iſt es durch Davy, Berzelius, Oerſted und Wöhler erwieſen, daß ſie das Oxyd eines brennbaren Radicals iſt, welches wir Alumium nennen.

Darſtellung. Humphry Davy leitete über weißglühende Alaunerde Kaliumdampf, wobei ein Theil deſſelben zu Kalk oxydirt wurde, welches ſich mit Alaunerde verband, während das Alumium zum Theil reducirt wurde, und als zahlreiche graue metalliſch glänzende Theilchen in der Maſſe eingemengt erſchien. Beim Erhitzen an der Luft oxydirte ſich das Alumium wieder unter ſchwachem Aufbrauſen. Alaunerde in Berührung mit Eiſen der elektriſchen Einwirkung einer ſtarken Batterie ausgeſetzt, reducirte ſich am negativen Pole und verband ſich mit dem Eiſen zu einer weißen glänzenden Metallkugel. Oerſted vermengte reine ausgeglühte Alaunerde mit Kohlenpulver, legte dieſes Gemenge in eine Porzellänröhre, erhitzte es zum Glühen, und leitete waſſerfreies Chlorgas hindurch. Die Kohle wirkte als Reductionsmittel für das Alumium, und ſo entſtand Kohlenoxydgas und waſſerfreies Alumiumchlorid, welches in einer gläſernen Vorlage zu einer halbkryſtalliniſchen Maſſe condenſirt wurde. Dieſes Alumium

chlorid ſuchte Oerſted durch Kalium-Amalgam zu zerlegen. Nach Wöhler iſt aber die Mitwirkung des Queckſilbers nicht nothwendig; die Zerlegung des Alumiumchlorids gelingt ſehr gut, wenn man es in einem Platintiegel zu ungefähr gleichem Volum mit Kalium über einander ſchichtet, hierauf den Tiegel, nachdem der Deckel deſſelben mit Draht feſtgebunden iſt, langſam über der Weingeiſtflamme erhitzt. Bei einem gewiſſen Hitzegrad erfolgt die Zerſetzung mit Heftigkeit, indem ſich Kaliumchlorid bildet und Alumium ausgeſchieden wird. Zur Erlangung eines richtigen Reſultats wird erfordert, daß man keinen Überſchuß von Kalium anwendet, und daß auch das Alumiumchlorid nicht in zu großem Überſchuſſe vorhanden iſt. Im Tiegel findet man dann eine ſchwarzgraue geſchmolzene Maſſe, woraus ſich das Kaliumchlorid mit Waſſer ausziehen läßt, um das Alumium, welches vom Waſſer bei mittlerer Temperatur nicht oxydirt wird, für ſich zu erhalten.

Eigenſchaften. So dargeſtellt erſcheint das Alumium als graues Pulver ähnlich dem durch Ausglühen des Platinſalmiaks erhaltenen Platin; unter dem Polirſtahle nimmt es leicht einen vollkommenen zinnweißen Metallglanz an, und läßt ſich zu glänzenden Flittern zuſammendrücken. Bei einer Hitze, wobei Gußeiſen im Fluß kömmt, ſchmilzt es nicht im Geringſten. In dieſem zertheilten Zuſtande leitet es nicht die Elektricität. Wird das Alumium in der Luft bis zum Glühen erhitzt, ſo entzündet es ſich und verbrennt mit ſtarkem Glanze zu weißer und harter Alaunerde. Auch in Sauerſtoffgas muß es, um ſich zu entzünden, bis zum Glühen erhitzt werden, brennt aber dann mit einem Glanze, den das Auge kaum erträgt, und läßt eine halbgeſchmolzene Alaunerde zurück, die ſo hart wie Corund iſt. Obgleich das Alumium bei mittlerer Temperatur vom Waſſer nicht verändert wird, ſo oxydirt es ſich

doch im kochenden Waſſer langſam unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas, jedoch ohne ſich gänzlich in Alaunerde zu verwandeln. Auch von Schwefelſäure und Salpeterſäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, allein in erwärmten Säuren löſt es ſich mit Heftigkeit auf. Vorzüglich leicht wird es von den Alkalien, und ſelbſt von ſchwachen Auflöſungen derſelben, unter Waſſerſtoff-Entwicklung oxydirt und aufgelöſt. Wendet man daher bei der Reduction des Alumiums zu viel Kalium an, ſo wirkt dieſer Überſchuß, indem er ſich beim Auswaſchen des Products zu Kali oxidirt, auch auf das Alumium oxydirend und auflöſend, ſo daß man gar nichts davon erhalten kann.

§. 221.

Alaunerde, Thonerde, Alumiumoxyd.

($\dot{\underline{Al}} = 642,334$).

Am beſten läßt ſich die Alaunerde aus dem Alaun darſtellen, welcher aus Alaunerde, Kali und Schwefelſäure beſteht. Man verſetzt nämlich eine wäſſerige Auflöſung des durch wiederholte Kryſtalliſation eiſenfrei dargeſtellten Alauns mit ſo viel Ammoniak, daß dieſes im Überſchuſſe vorhanden iſt, wodurch die Alaunerde präcipitirt wird. Allein da ſich zugleich ein baſiſches Sulfat mit niederſchlägt, ſo muß man den gut ausgewaſchenen Niederſchlag noch einmal in Salzſäure auflöſen, die Solution zur Syrupconſiſtenz abdampfen und in die Kälte ſtellen, um den darin enthaltenen Alaun heraus zu kryſtalliſiren, hierauf wieder mit Waſſer verdünnen und neuerdings mit ätzendem oder kohlenſaurem Ammoniak im Überſchuß präcipitiren. Der Niederſchlag iſt ſehr voluminös gallertartig, er fordert daher ein ſehr fleißiges oft wiederholtes Auswaſchen mit vielem heißen Waſſer um alle auflöslichen Salze zu entfernen, im Falle man die Alaunerde als Hydrat haben will. Soll ſie aber im waſſerfreien Zuſtande dargeſtellt werden, ſo ſchadet es nichts

wenn ſie ſchwefelſaures oder ſalzſaures Ammoniak enthält, weil dieſes beim Ausglühen fortgetrieben wird; daher kann man aus jener Art Alaun, welcher ſtatt Kali Ammoniak enthält, durch bloßes Ausglühen Alaunerde darſtellen, weil ſich das Ammoniak und die Schwefelſäure daraus verflüchtigen.

Dieſe künſtlich dargeſtellte Alaunerde erſcheint nach dem Ausglühen als eine weiße ſehr harte zuſammengebackene Maſſe, oder als weißes Pulver; als Saphir aber, als Rubin und Demantſpath kömmt ſie in ſechsſeitigen Prismen oder Pyramiden kryſtalliſirt vor. In dieſem Zuſtande beſitzt ſie nach dem Diamant die größte Härte, ſo daß ſie der Feile widerſteht, und am Stahle Funken giebt, und ein ſpec. Gewicht von 3,970 bis 4,160 hat. Sie iſt ohne Geruch und Geſchmack, hängt ſich aber im erdigen (nicht kryſtalliſirten) Zuſtande an die Zunge an, weil ſie die Feuchtigkeit des Speichels in ſich ſaugt, wodurch ſie einigen zuſammenziehenden Geſchmack veranlaßt. Obgleich ſie das Waſſer aus der Luft in beträchtlicher Menge anzieht, und daſſelbe ſo begierig in ſich ſaugt, als keine andere Erde, ſo daß ſie dadurch bei feuchtem Wetter bis 15 Procent am Gewichte zunimmt, ſo iſt ſie darin doch völlig unauflöslich. Bei gewöhnlicher Weißglühhitze zieht ſich die Alaunerde merklich zuſammen, indem ſie eine anfangende Schmelzung zu erleiden ſcheint, und dabei bedeutend an Härte zunimmt ohne jedoch zu ſchmelzen. In der heftigſten Weißglühhitze des Sauerſtoffgas- oder Knallgasgebläſes ſchmilzt ſie langſam zu einem klaren farbenloſen Glaſe. In verdünnten Säuren iſt ſie faſt unauflöslich, auch von concentrirten Säuren wird ſie nur ſchwierig angegriffen. So wirken auch die alkaliſchen Laugen nur ſchwierig auf die waſſerfreie Alaunerde.

Im Zuſtande eines Hydrats aber wird ſie von den ſtärkern Säuren, und noch mehr von den alkaliſchen Lau-

gen leicht aufgelöſt. Wenn man nämlich die präcipitirte Alaunerde, anſtatt ſie auszuglühen, nur bei einer Temperatur, welche die des ſiedenden Waſſers nicht übertrifft, trocknet, ſo erhält man ſie als Hydrat in Geſtalt einer weißen durchſcheinenden zu einem zarten Pulver zerreiblichen Maſſe, welche ebenfalls ſtark an der Zunge klebt. Dieſes Thonerde-Hydrat kömmt auch in Nordamerika im Mineralreiche vor, und iſt den Mineralogen unter dem Namen Giebbſit bekannt. Da ſich die Alaunerde nicht nur mit Säuren, ſondern auch und noch mehr mit Alkalien und andern Salzbaſen verbindet, ſo verhält ſie ſich wie ein amphoterer Körper, welcher ſich mit Säuren wie eine Salzbaſis und mit Baſen wie eine Säure verbindet, und ganz beſonders durch die Neigung ausgezeichnet iſt, eine Säure und eine Salzbaſis zugleich mit ſich zu vereinigen, und ſo jene Doppel- und Tripelverbindungen darzuſtellen, welche wir im Mineralreiche ſo häufig finden, und wovon uns auch der Alaun ein bekanntes Beiſpiel darbietet.

Bemerkenswerth iſt noch bei dem Thonerde-Hydrat ein große Affinität zu organiſchen Subſtanzen, beſonders zu Färbeſtoffen, womit ſich daſſelbe ſehr feſt und in Waſſer unauflöslich verbindet; worauf ſich die Verfertigung der alaunerdigen Lackfarben und die Anwendung der alaunerdigen Beitzen in der Färberei gründet.

Die reine Alaunerde beſteht aus

				nach Berzelius	Davy
2 Äq.	Al	=	342,334	53,3	56
3 „	O	=	300,000	46,7	44
			642,334	100,0	100

Das gut ausgetrocknete Alaunerde-Hydrat beſteht aus

				nach Bucholz künſtlich		Berthier natürlich
1 Äq.	$\dddot{\underline{Al}}$	=	642,334	74	72	72
2 „	$\dot{\underline{H}}$	=	224,958	26	28	28
			867,292	100	100	100

§. 222.

Aluminate.

Die Affinität der Alaunerde zu Salzbaſen iſt zwar ſehr beträchtlich, jedoch in einem mindern Grade als jene der Kieſelerde. Dieſe den Silicaten analogen Verbindungen der Alaunerde nennen wir **Aluminate**, wovon die der Alkalien in Waſſer auflöslich, jene der alkaliſchen Erden und Metalloxyde größtentheils unauflöslich ſind. Wir wollen folgende etwas betrachten.

1. **Ammoniakaluminat.** Die Affinität zum Ammoniak iſt bei der Alaunerde ſehr gering, daher wird ſie nur im Zuſtande des feuchten Hydrats in geringer Menge vom ätzenden Ammoniak aufgelöſt; allein in der Wärme verflüchtiget ſich letzteres ſehr leicht, und hinterläßt die Alaunerde als Hydrat, daher kann man ſich des Ammoniaks als Fällungsmittel für Alaunerde aus ſauren Auflöſungen bedienen.

2. **Kalialuminat.** Als Hydrat löſt ſich die Alaunerde in heißer Kalilauge ſehr leicht und in großer Menge zu einer farbeloſen Flüſſigkeit auf. Dieſe Verbindung iſt in Alkohol unauflöslich, kann daher mittelſt deſſelben von dem Kaliüberſchuſſe getrennt werden. **Unverdorben** fand dieſes einfache Kalialuminat zuſammengeſetzt aus 47,87 Kali und 52,13 Alaunerde, woraus ſich berechnen läßt, daß ſie aus 1 Äq. $\dot{K}l$ und 1 Äq. $\underline{\dot{A}\dot{l}}$ beſteht. Auch die waſſerfreie Alaunerde als feines Pulver wird von der kochenden ätz. Kalilauge jedoch nur langſam aufgelöſt. Leichter erfolgt die Vereinigung auf trocknem Wege, wenn man ätzendes oder kohlenſaures Kali mit fein zerriebener Alaunerde zuſammenſchmilzt. Bei einem gewiſſen Überſchuſſe an Alaunerde ſcheint die Verbindung in Waſſer unauflöslich zu ſeyn, allein von Säuren wird ſie leicht aufgelöſt, wenn ſie in hinreichender Menge angewendet werden.

3. Natronaluminat. Das Natron verhält ſich zur Alaunerde auf ähnliche Weiſe wie das Kali.

4. Baryt-Strontian- Kalk- und Magneſia-Aluminate laſſen ſich auf naſſem Wege entweder dadurch erzeugen, daß man ein auflösliches Kali- oder Natronaluminat mit einem auflöslichen Baryt-Strontian-Kalk oder Magneſiaſalze zuſammen miſcht, wobei durch Austauſch der Beſtandtheile ein Aluminat der alkaliſchen Erde niederfällt, oder dadurch, daß man Alaunerde-Hydrat mit Baryt-Strontian oder Kalkwaſſer kocht, wobei ſich das erdige Aluminat gallertartig niederſchlägt. Das Baryt-Aluminat fand Unverdorben zuſammengeſetzt aus 59,83 Baryt und 40,17 Alaunerde, und das Kalk-Aluminat aus 35,66 Kalk und 64,34 Alaunerde, ſo daß dieſe Verbindungen aus 1 Äq. Baſis und 1 Äq. Alaunerde beſtehen, oder daß der Sauerſtoffgehalt der Alaunerde dreimal ſo viel beträgt, als jener der Baſis. Dieſe Verbindungen ſind künſtlich dargeſtellt, nicht kryſtalliſirbar; auch ſind ſie vor dem Löthrohre unſchmelzbar. Auf trocknem Wege kann man ſie durchs Zuſammenglühen eines Gemenges aus Alaunerde-Hydrat und einer alkaliſchen Erde darſtellen.

Ein Magneſia-Aluminat findet ſich im Mineralreiche als Spinell oktaetriſch oder dodekaedriſch kryſtalliſirt; es ſcheint nach den Analyſen von Klaproth, Vauquelin, Collet-Descotils und Berzelius aus 17 Magneſia und 83 Alaunerde zu beſtehen, iſt aber durch Chrom- und Eiſenoxyd gefärbt.

5. Die Aluminate der baſiſchen Metalloxyde laſſen ſich auf ähnliche Weiſe darſtellen, wie jene der alkaliſchen Erden. Einige derſelben kommen im Mineralreiche vor, z. B. ein Zinkaluminat (als Gahnit), ein Eiſenoxydul-Aluminat (als Diaſpor) und ein Bleialuminat (Bleigummi). Auch zuſammengeſetztere

Aluminate kommen im Mineralreiche vor, z. B. ein Magneſia-Aluminat mit Eiſenaluminat als Pleonaſt.

§. 223.
Alaunerdige Salze.

Die Affinität der Alaunerde zu den Säuren iſt ſehr gering, ſo daß ſie nur mit einem Überſchuß an Säure auflösliche Salze zu bilden vermag, welche faſt von allen andern Salzbaſen, wozu ſowohl die Säure als auch die Alaunerde eine größere Verwandtſchaft beſitzt, entweder zerlegt, oder in Doppelſalze verwandelt werden. Auch bildet ſie gerne baſiſche unauflösliche Salze. Übrigens ſind die ſauren alaunerdigen Salze durch ihren ſäuerlichen ſüßlich herben Geſchmack ausgezeichnet; diejenigen, deren Säuren flüchtig ſind, werden in der Glühhitze zerlegt. Aus der großen Menge alaunerdiger Salze, welche man kennt, will ich hier nur die wichtigern hervorheben.

Haloidſalze.

1. Alumiumchlorid (ſalzſaure Alaunerde) waſſerfrei nach Oerſted und Wöhler dadurch erzeugt, daß man reine Alaunerde mit Zucker oder Oel zu einem Teig mengt, dieſen in einem bedeckten Tiegel glüht, dann die kohlige Maſſe in eine Porzellänröhre bringt, darin neuerdings zum Glühen erhitzt, während man einen Strom waſſerfreies Chlorgas darüber leitet. Das ſich dabei erzeugende Alumiumchlorid iſt flüchtig und kann in einer gläſernen Vorlage aufgeſammelt werden. Man erhält es in Geſtalt einer blaßgrüngelben, grobblätterigen kryſtalliniſchen halbdurchſichtigen Maſſe, die in der Luft ſtark raucht und durch Anziehung von Waſſer bald zerfließt. Wird es mit Waſſer übergoſſen, ſo löſt es ſich unter ſtarker Wärme-Entwicklung ſchnell auf. Für ſich erhitzt, ſublimirt es ſich ohne zu ſchmelzen. Als Hydrat läßt ſich das

Alumiumchlorid leicht darſtellen durch Auflöſung des Alaunerde-Hydrats in Salzſäure. Dieſes Salz kryſtalliſirt ſehr ſchwierig, und zieht, wenn man es abdampft, ſchnell wieder Feuchtigkeit an, indem es zerfließt. Es iſt auch in Alkohol auflöslich. Wird die wäſſerige Auflöſung mit Ammoniak verſetzt, ſo erhält man ein in Waſſer unauflösliches baſiſches Salz, welches aus Alaunerde und Alumiumchlorid zu beſtehen ſcheint, oder bei Überſchuß an Ammoniak, blos Alaunerde und Salmiak.

Mit Jod ſcheint ſich das Alumium nicht auf die Weiſe vereinigen zu laſſen wie mit Chlor. Die Verbindung mit Brom iſt noch nicht unterſucht.

2. Alumiumfluorid (flußſaure Alaunerde). Durch Auflöſen des Alaunerde-Hydrats in wäſſeriger Flußſäure erhält man ein Salz, welches nur im Zuſtande eines Hydrats bekannt iſt, durchs Abdampfen zur Trockne gummiähnlich erſcheint, und in Waſſer auflöslich iſt. Wenn man aber dieſes Salz durch ſtärkeres Erhitzen zu entwäſſern ſucht, ſo erfolgt Waſſerzerlegung, es bildet ſich Flußſäure und Alaunerde, welche gewöhnlich mit einem Antheile Alumiumflourid verbunden als baſiſches Salz zurückbleibt. Mit den Fluoriden der Metalloide und Metalle bildet das Alumiumflourid gerne Doppelſalze; ein ſolches iſt der Kryolith, welcher aus Alumium- und Natriumfluorid beſteht, auch wohl als eine Verbindung von Natriumfluorid mit Natronaluminat gelten könnte. Der Amblygonyt iſt gleichfalls eine ſolche Doppelverbindung aus Alumium- und Lithiumfluorid. Analoge Verbindungen laſſen ſich auch künſtlich darſtellen, wenn man z. B. Alaunerde-Hydrat mit einem Doppelfluorid von Kalium, Natrium oder Ammonium kocht oder digerirt, ſo erhält man eine halbdurchſichtige Gallerte, welche zu einem weißen Pulver eintrocknet, im Waſſer wenig oder gar nicht löslich iſt, und dem Kryolith ähnlich zuſammengeſetzt zu ſeyn ſcheint.

Zum Kyanogen ſcheint das Alumium keine Verwandtſchaft zu beſitzen.

Sauerſtoffſalze.

1. Schwefelſaure Alaunerde. In wäſſeriger Schwefelſäure löſt ſich das Alaunerde-Hydrat ſehr leicht auf, und bildet

a) ein ſaures Alaunerde-Sulfat, wenn man die ſiedende Säure mit Alaunerde-Hydrat ſättiget, bis ſich nichts mehr auflöſt, und hierauf die Flüſſigkeit bis zur Kryſtalliſation abdampft. Dieſes Sulfat iſt ſehr leicht in Waſſer auflöslich, es kryſtalliſirt ſchwierig in dünnen luftbeſtändigen Blättchen, welche 30 Procent Alaunerde und 70 Schwefelſäure enthalten, mithin eine Verbindung von 2 Äq. Baſis mit 3 Äq. Säure zu ſeyn ſcheinen.

Wenn man dieſes ſaure Sulfat mit ſo viel Ammoniak verſetzt, als nöthig iſt, um zwei Drittheile der Säure desſelben zu ſättigen, ſo fällt

b) ein baſiſches Alaunerde-Sulfat nieder, welches auch im Mineralreiche vorkömmt, und unter dem Namen Aluminit (Halliſche Alaunerde) bekannt iſt, und aus 3 Äq. Baſis und 2 Säure zu beſtehen ſcheint, denn es enthält

	nach Stromeyer	Bucholz	Simon
Alaunerde	29,87	31,0	32,50
Schwefelſäure	23,37	21,5	19,25
Waſſer	46,76	45,0	47,00

Überdieß kennen wir noch

c) ein überbaſiſches Alaunerde-Sulfat, welches niederfällt, wenn man die ſaure ſchwefelſaure Alaunerde mit einer größern Menge Ammoniak präcipitirt als zu Bildung des eben erwähnten baſiſchen Salzes nöthig iſt.

2. Alaun. Die ſchwefelſaure Alaunerde verbindet ſich mit den ſchwefelſauren Alkalien, und bildet damit leicht-kryſtalliſirbare Doppelſalze, welche unter dem Namen Alaun (Alumen) bekannt ſind. Wir unterſcheiden

a) Kali-Alaun (ſchwefelſaure Kali-Alaunerde). Dieſes Salz wird im Großen entweder aus dem Alaunſtein oder aus dem Alaunſchiefer bereitet. Der Alaunſtein iſt ein vulkaniſches Produkt, welches aus Kali- und Alaunerde-Sulfat- und Silicat beſteht, und durch Röſten und Behandeln mit Waſſer zerlegt wird, ſo daß ſich nur das Sulfat des Kali und der Alaunerde auflöſt, und als Alaun kryſtalliſirt. Der Alaunſchiefer iſt ein Gemenge von Alaunerdeſilicat mit Schwefeleiſen. Durch Röſtung und durch Verwitterung in feuchter Luft oxydirt ſich das Schwefeleiſen und verwandelt ſich in ſaures ſchwefelſaures Eiſenoxydul, welches auf das Silicat zerſetzend einwirkt und es zum Theil in ſaures Alaunerde-Sulfat verwandelt, welches mit Waſſer ausgelaugt wird. Dieſe Lauge, welche nebſt ſchwefelſaurer Alaunerde auch ſchwefelſaures Eiſen, oft auch ſchwefelſaure Magneſia u. ſ. w. enthält, wird zur gehörigen Conſiſtenz abgedampft, hierauf durch Ruhe ſedimentirt, und, nachdem ſie klar vom Bodenſatze abgelaſſen iſt, mit Aſchenlauge, oder ſchwefelſaurem, oder ſalzſaurem Kali, d. h. mit einem jener wohlfeilen Kaliſalze, welche auf Glashütten in Schwefelſäure-Fabriken und Seifenſiedereien als Nebenprodukte abfallen, in Alaun verwandelt, welcher ſich als ein in der Kälte ziemlich ſchwer auflösliches Salz (als Alaunmehl) niederſchlägt, und ſo von dem ſchwefelſauren Eiſen, von der ſchwefelſauren Magneſia und andern Salzen, welche in der Mutterlauge bleiben, abgeſchieden und durch nochmaliges Auflöſen in heißem Waſſer und durch Kryſtalliſiren vereiniget

werden kann. In Frankreich wird der Alaun auch aus Thon (Alaunerde-Silicat) welches man mittelſt Schwefelſäure in Sulfat verwandelt, durch Zuſatz eines geeigneten Kaliſalzes fabricirt.

Der Kalialaun kryſtalliſirt in Octaedern, er iſt luftbeſtändig, hat einen ſüßlichen zuſammenziehenden Geſchmack, reagirt ſauer; löſt ſich in der Kälte in 18 bis 20 Theilen Waſſer; bei 25° bedarf er jedoch nur 4,5, bei 60° nur 2, bei 75° nur 0,1 und bei 87,5° gar nur 0,06 Waſſer zu ſeiner Auflöſung (Brandes). Bei 32° C ſchmilzt der kryſtalliſirte Alaun in ſeinem Kryſtallwaſſer, und bläht ſich unter Verdampfung des Waſſers zu einer weißen ſchwammigen Maſſe (gebrannten Alaun) auf, die ſich ſehr langſam im Waſſer auflöſt. In der Weißglühhitze verliert der Alaun den größten Theil ſeiner Säure, ſo daß nur Alaunerde und ſchwefelſaures Kali zurückbleibt. Der kryſtalliſirte Alaun beſteht aus

		nach	Berzelius	Thomſon	Thenard	Vauquelin.
1 Äq.	$\dot{Kl}$	= 589,916	9,95	9,86	10,02	10,40
1 „	$\underline{\dddot{Al}}$	= 642,334	10,76	11,09	12,53	10,50
4 „	$\dddot{S}$	= 2004,660	33,74	32,85	26,04	30,52
12 „	$\underline{\dot{H}}$	= 2699,496	45,55	46,20	51,41	48,58
		5936,406	100,00	100,00	100,00	100,00

Er läßt ſich alſo berechnen als eine Verbindung von ſaurem ſchwefelſaurem Kali mit ſaurer ſchwefelſaurer Alaunerde und Waſſer $(\dot{Kl}\dddot{S}^2 + \underline{\dddot{Al}}\dddot{S}^2 + \dot{H}^{24})$

Wenn bei der Bereitung des Alauns etwas zu viel Kali genommen wird, ſo erhält man kubiſche Kryſtalle, welche vielleicht als eine Verbindung von einfachem ſchwefelſauren Kali mit ſaurer ſchwefelſaurer Alaunerde zu berechnen ſeyn werden.

Bisweilen wird bei der Fabrikation des Alauns nebſt Kali auch etwas gefaulter Harn beigefügt, wodurch

ein Theil des Kali durch Ammoniak erſetzt wird, ohne daß die Kryſtalliſations- und Auflöslichkeits-Verhältniſſe des Alauns abgeändert werden, woraus ſich ergiebt, daß ſich Kali und Ammoniak in dieſem Salze wechſelſeitig erſetzen können.

Wenn die Alaunauflöſung mit Alaunerde-Hydrat gekocht wird, ſo bildet ſich ein weißer geſchmackloſer Niederſchlag, welcher die nämlichen Beſtandtheile wie der Alaun, jedoch mit einem Überſchuß an Erde enthält.

b) Natron-Alaun (ſchwefelſaure Natron-Alaunerde). Durch Vermiſchung von ſchwefelſaurem Natron und ſchwefelſaurer Alaunerde kryſtalliſirt beim freiwilligen Verdunſten der Solution der Natron-Alaun in derſelben Kryſtallgeſtalt und nach derſelben ſtöchiometriſchen Conſtitution wie der Kali-Alaun; er unſcheidet ſich nur dadurch, daß der Natron-Alaun ſein Kryſtallwaſſer leichter verliert, und ſchon bei einer Temperatur von 40 bis 50° trübe wird, jedoch ohne zu zerfallen, und daß er weit leichter in Waſſer auflöslich iſt, denn er löſt ſich bei mittlerer Temperatur in 2 bis 3 Theilen Waſſer. Übrigens enthält der Natron-Alaun

	nach Zellner	Ure	Wellner	
Natron	6,67	6,48	5,98 bis	6,60
Alaunerde	11,00	10,75	10,13 -	10,25
Schwefelſäure	34,32	34,00	35,08 -	35,13
Waſſer	48,01	49,00	48,33 -	48,12
	100,00	100,23	99,52	100,10

c) Ammoniak-Alaun (ſchwefelſaure Ammoniak-Alaunerde). Auf einigen Alaunhütten, vorzüglich in Frankreich wird die Erzeugung des Alaunmehls, anſtatt mit einem Kaliſalze, mit gefaultem Harne vorgenommen, wobei ſich Ammoniak-Alaun in derſelben Kryſtallgeſtalt und in denſelben ſtöchiometriſchen Ver-

hältniſſen bildet, wie der Kali-Alaun. Er enthält nach Robiquet und Forchhammer 11,24 bis 11,90 Prozent Alaunerde, und 35,90 bis 36,04 Schwefelſäure. Er unterſcheidet ſich von dem Kali-Alaun ſehr leicht dadurch, daß er mit Kali erwärmt, Ammoniak von ſich giebt, und in der Glühhitze Ammoniak und Schwefelſäure verliert und reine Alaunerde hinterläßt.

3. Phosphorſaure Alaunerde. Wenn man eine Alaunſolution mit phosphorſaurem Natron vermiſcht, ſo fällt phosphorſaure Alaunerde als weißes geſchmackloſes in Waſſer auflösliches Pulver nieder, welches in Phosphorſäure auflöslicher iſt, und ein ſaures Phosphat bildet. Eine baſiſche phosphorſaure Alaunerde findet ſich im Mineralreiche als Wawellit. Dieſe Verbindung enthält

	nach Fuchs	Berzelius
Alaunerde	37,2 . . .	35,35
Phosphorſäure . . .	35,1 . . .	33,40
Waſſer	28,0 . . .	26,80

Ob die ſaure phosphorſaure Alaunerde mit phosphorſauren Alkalien auch kryſtalliſirbare alaunartige Doppelſalze bilde, iſt noch nicht hinreichend unterſucht. Eine baſiſche phosphorſaure Natron-Alaunerde erhält man als ein in Waſſer unauflösliches Glas durchs Zuſammenſchmelzen von Alaunerde-Hydrat mit 2 Theilen phosphorſaurem Ammoniak-Natron, wobei ſich das Ammoniak verflüchtiget.

4. Boraxſaure Alaunerde. Alaunſolution wird vom boraxſaurem Natron, in weißen perlmutterartig glänzenden zart anzufühlenden Schuppen gefällt, die in Waſſer wenig löslich ſind, und eine boraxſaure Alaunerde darſtellen, welche mit freier Boraxſäure leicht zu einem Glaſe ſchmilzt. So läßt ſich auch Alaunerde-Hydrat mit Borax zu einem klaren Glaſe ſchmelzen.

5. Kohlenſaure Alaunerde. Das Alaunerde-Hydrat iſt in wäſſeriger Kohlenſäure nur in geringer Menge auflöslich, und fällt bald wieder heraus, wenn die Kohlenſäure Gelegenheit findet ſich zu verflüchtigen. Präcipitirt man die Alaunerde aus einer ſauren Solution mittelſt kohlenſaurem Kali oder Natron, ſo findet ſich faſt alle Kohlenſäure des Fällungsmittels bei dem Niederſchlag, gewiſſermaſſen als eine kohlenſaure Kali- oder Natron-Alaunerde, allein ſie entweicht nach und nach, vorzüglich bei gelindem Erwärmen größtentheils gasförmig. Fügt man zu einer ſauren alaunerdigen Solution eine geſättigte Auflöſung des kohlenſauren Kali im Übermaße, ſo bleibt ein Theil der Alaunerde in dem Kaliſalze nebſt Kohlenſäure in der Auflöſung.

6. Salpeterſaure Alaunerde. In Salpeterſäure iſt das Alaunerde-Hydrat leicht auflöslich, allein dieſes ſaure Salz iſt beim Abdampfen kaum zu kryſtalliſiren, gewöhnlich erhält man es als eine zähe gummiähnliche ſaure in Waſſer und Weingeiſt auflösliche, an der Luft zerfließliche Maſſe, welche nach Bucholz 22 Proc. Alaunerde enthält, nnd ihre Säure in der Glühhitze ſehr leicht fahren läßt. Aus der wäſſerigen Auflöſung der ſauren ſalpeterſauren Alaunerde ſchlägt das Ammoniak ein baſiſches Alaunerde-Nitrat als eine kleiſterähnliche Maſſe nieder.

7. Oxalſaure Alaunerde. Durch Zerſetzung von ſchwefelſaurer Alaunerde mit oxalſaurem Kali erhält man ein in Waſſer unauflösliches Alaunerde-Oxalat, welches aber in freier Oxalſäure auflöslich iſt. Durch Sättigung des ſauren oxalſauren Kali mit Alaunerde-Hydrat erhält man ein gummiähnliches, nicht zerfließliches, in Waſſer lösliches Salz.

8. Mit Weinſteinſäure, Citronenſäure, Eſſigſäure u. ſ. w. erhält man durch Auflöſung des

Alaunerde-Hydrats ſaure in Waſſer auflösliche nicht kryſtalliſirbare Salze.

9. **Kieſelſaure Alaunerde** (Thonſilicat). Wenn ſchwefelſaure Alaunerde und Kieſelfeuchtigkeit zuſammengemiſcht werden, ſo entſteht ein weißer Niederſchlag, welcher ein Thonſilicat iſt, und ſich in verſchiedenen quantitativen Verhältniſſen mit und ohne Waſſergehalt hervorbringen läßt, im Waſſer unauflöslich iſt, und ſich in ſtarker Glühhitze hart brennt. Das Mineralreich bietet mehrere ſolche Verbindungen zwiſchen Kieſel- und Alaunerde dar, welche nach ſtöchiometriſchen Geſetzen gebildet und kryſtalliſirt, jedoch meiſtens mit kleinen und unbeſtimmten Antheilen Eiſenoxyd u. ſ. w. gefärbt oder verunreiniget ſind, ſo z. B. iſt der **Pinit** ein kryſtalliſirtes Thonſilicat, welches 35 $\underline{\dddot{Al}}$ + 65 $\dddot{Si}$ enthält; der **Diſthen** (Cyanit) enthält 68 $\underline{\dddot{Al}}$ + 33 $\dddot{Si}$; der **Cymophan** (Chryſoberyll) = 81 $\underline{\dddot{Al}}$ + 19 $\dddot{Si}$; der **Kollyrit** = 42,46 $\underline{\dddot{Al}}$ + 13,13 $\dddot{Si}$ + 44,40 $\underline{\dot{H}}$. So gehören hieher auch der **Fibrolith**, **Triklaſit**, (Fahlunit), **Gieſeckit** u. ſ. w.

Als Hydrat und im feinzertheilten Zuſtande beſitzt das Thonſilicat viele Zähigkeit und Bildbarkeit, daher die mannigfaltigen Anwendungen des **Töpferthons**, welcher in ſehr ungleichen Verhältniſſen vorkömmt, und zwiſchen 15 bis 33 Alaunerde 43 bis 70 Kieſelerde und 10 bis 18 Waſſer enthält; der **Porzellänerde**, welche nach **Vauquelin** aus 27 Alaunerde 55 Kieſelerde und 14 Waſſer, nach **Roſe** aber aus 47 $\underline{\dddot{Al}}$ und 52 $\dddot{Si}$ beſteht; der **Walkererde**, welche zwiſchen 10 bis 25 $\underline{\dddot{Al}}$ 48 bis 53 $\dddot{Si}$ und 15 bis 25 $\underline{\dot{H}}$ enthält. Daran reihen ſich ſehr verſchiedene derbe und aufgeſchwemmte Thonſilicate, welche unter verſchiedenen Namen bekannt ſind, z. B. der **Lehm**, der **Schieferthon**, der **Thonſchiefer**, das **Steinmark**, der **Agalmatolith**, **Alophan**, **Cimolit**,

Kollyrit, Lenzinit, Bucholzit, Leelit u. a. m. Bemerkenswerth iſt die Eigenſchaft des Thonſilicats im Zuſtande eines Hydrats und bei einer gewiſſen Auflockerung, daß es, wenn Eiſen darin vorhanden iſt, beim Anhauchen oder Befeuchten einen eigenen Thongeruch von ſich giebt.

Die Neigung der Alaunerde ſich mit Säuren und Baſen zugleich zu vereinigen, und ſo dem Alaun analoge Zuſammenſetzungen zu bilden, iſt ganz beſonders bei den Silicaten derſelben ausgezeichnet; ja die meiſten natürlich vorkommenden Verbindungen der Alaunerde ſind ſolche mehrfach zuſammengeſetzte Silicate, wobei es manchmal ſchwer zu beſtimmen iſt, ob ſie blos als Silicate, oder als Verbindungen von Silicaten mit Aluminaten genommen werden ſollen. Es laſſen ſich unterſcheiden

a) Thon-Kali-Silicate; dahin gehören der Glimmer, Feldſpath, Andaluſit, Leuzit, (Amphigen) Mejonit (nach Arfvedſon), Eläolith, Killinit, Nacrit, Perlſtein u. ſ. f.

b) Thon-Natron-Silicate: Albit, Sodalit, Natrolith, Meſotyp, Analzim, Spinellan, Laſſurſtein, Pechſtein, Obſidian, Bimſtein ꝛc.

c) Thon-Lithion-Silicate: Triphan, Petalit, Indicolit (?)

d) Thon-Baryt-Silicat: Harmotom (Kreuzſtein).

e) Thon-Kalk-Silicate: Axinit, Prehnit, Gehlenit, Zoiſit, (Epidot), Stilbit, Skolezit, Skapolith (Wernerit), Idokras (Veſuvian), Laumonit, Mejonit (nach L. Gmelin), Labrador, Dipyr ꝛc.

f. Thon-Magneſia-Silicate: Cordierit (Dichroit), Saphirin, Nephrit, Anthophyllit, Seifenſtein, Schwimmſtein.

g) Thon-Eiſen-Silicate: Epidot (Piſtacit), Helvin, Staurotid, Eiſengranat, Thoneiſenſtein.

Dieſe alaunerdigen Silicate ſind mehr oder weniger ſchmelzbar inſofern ſie nicht zu viele Kieſelerde enthalten, und zwar ſind ſie um ſo leichter und vollkommner ſchmelzbar, je mehr die darin enthaltene alkaliſche Baſis beträgt. Man bildet ſie auf Hüttenwerken abſichtlich um den Kalk, die Alaunerde, und die Kieſelerde vom Eiſen zu ſcheiden, und es gehört mit zur Hauptaufgabe der Hüttenkunde durch ſchickliche Zuſätze (Flußmittel) ſchmelzbare Silicate (Schlakken zu bilden. Auch die Verfertigung der Ziegel, des Fajences, Steinguts und Porzelläns beruht auf der Verarbeitung und Verbeſſerung der natürlichen Thonſilicate. Der Zuſatz einer alkaliſchen Baſis oder eines alkaliſchen Salzes, z. B. der Zuſatz von Pottaſche, Soda, Borax, Kochſalz, Kalk, Gyps, Flußſpath macht das Thonſilicat mehr oder weniger ſchmelzbar und porzellänartig.

Wahrſcheinlich wird man es noch dahin bringen, die verſchiedenen Thonſilicate eben ſo, wie ſie das Mineralreich darbietet, auch künſtlich zu erzeugen. Ein intereſſantes Beiſpiel hiervon hat C. G. Gmelin durch künſtliche Erzeugung des Ultramarins gegeben, welches ein durch Schwefelnatrium gefärbtes Thon-Natron-Silicat iſt, und ſonſt aus dem Laſurſtein gezogen wurde. Gmelin bereitet nämlich zuerſt ein Natronſilicat, indem er ätzende Natronlauge mit Kieſelerde-Hydrat ſättiget, welches 56 Procent trockne Kieſelerde enthält; dann verwandelt er es in ein Thon-Natron-Silicat, indem er auf 72 Theile aufgelöſter Kieſelerde ſo viel Alaunerde-Hydrat, hinzufügt, daß 70 Theile waſſerfreier Alaunerde in Verbindung kommen. Das Ganze wird dann unter beſtändigem Umrühren ſo weit abgedampft, daß der Rückſtand ein feuchtes Pulver darſtellt. Dann ſchmilzt man in einem bedeckten ir-

denen Tiegel eine Miſchung von 2 Theilen Schwefel und 1 Theil trocknen kohlenſauren Natrons, und wenn die Maſſe gehörig im Fluß iſt, wirft man von obigen Thon-Natron-Silicate in kleinen Portionen in den Tiegel, und wartet mit dem neuen Eintragen bis das Brauſen aufgehört hat. Nachdem alles eingetragen iſt, unterhält man eine Stunde lang eine mäßige Rothglühhitze (eine zu ſtarke Hitze zerſtört die Farbe). Nach dem Erkalten trennt man die überſchüſſig zugeſetzte Schwefelleber mittelſt Waſſer. Der Schwefelüberſchuß läßt ſich auch durch gelindes Erhitzen verjagen. Tunel in Paris bereitet ebenfalls auf eine ähnliche Weiſe Ultramarin.

Das Thonſilicat geht übrigens auch mit verſchiedenen andern Salzen, z. B. mit Fluoriden und Boraten verſchiedene Verbindungen ein, die ſich meiſtens durchs Zuſammenſchmelzen bereiten laſſen. Der Topas iſt eine ſolche natürliche Verbindung aus Thonſilicat mit Alumiumfluorid; der Lepidolith beſteht aus Thonſilicat und Lithiumfluorid.

§. 224.

Nichtoxydirte Alumium-Verbindungen.

Außer dem von Wöhler unterſuchten Alumiumchlorid, und dem Alumiumfluorid ſind von den nicht oxydirten Alumium-Verbindungen noch wenige bekannt. Mit Schwefel bildet das Alumium eine ſchwarze zuſammengeſinterte Maſſe, wenn man es in Schwefeldampf bringt. Vom Waſſer wird dieſe Verbindung unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas zerſetzt. Ein Selenalumium bildet ſich beim Zuſammenſchmelzen beider Körper; es iſt gleichfalls ſchwarz und wird vom Waſſer unter Entwicklung von Selenwaſſerſtoffgas zerſetzt. Ein Phosphor-Alumium läßt ſich als eine ſchwarzgraue Maſſe erhalten, wenn Alumium im Phosphordampf bis zum Glühen erhitzt wird; es entwickelt mit

Waſſer ein Phosphorwaſſerſtoffgas, welches ſich nicht von ſelbſt entzündet. So läßt ſich endlich auch das Alumium mit Metallen, z. B. mit Tellur, Arſenik, Eiſen u. ſ. w. vereinigen (Wöhler).

§. 225.

Beryllium, Glycium (Be = 331,479.)

Dieſes Metalloid wurde bisher nur an ſehr wenigen Punkten und in ſehr geringer Menge auf unſerer Erde gefunden; nämlich im oxydirten Zuſtande an Kieſelerde gebunden im Beryll (Smaragd) und im Euklas; dann in geringer Menge im Helvin, gleichfalls einem ſehr ſeltenen Mineral, endlich an Alaunerde gebunden auch im Chryſoberyll. Vauquelin entdeckte dieſe erdige Subſtanz i. J. 1798 in Beryll. Da ſie die Eigenſchaft beſitzt mit Säuren ſüßſchmeckende Salze zu bilden, ſo ertheilte er ihr den Namen Glycine, welcher Name von einigen Teutſchen Chemikern mit Süßerde überſetzt worden iſt. Allein da der ſüße Geſchmack nicht ausſchließlich dieſer Art Salzen zukömmt, indem auch die yttererdigen Salze einen ſüßen Geſchmack beſitzen, und ſelbſt einige alaunerdige Salze, auch Cerium und Bleiſalze ꝛc. mehr ſüßlich als herbe ſchmecken, ferner da der Name Süßerde nicht geeignet iſt, das Radical derſelben auszudrücken, und da endlich das Wort Glycine leicht verwechſelt werden kann mit dem Glycion, Glycirhicin und Glycerin, ſo wählen wir lieber den von mehrern Chemikern vorgezogenen Namen Beryllerde. Mit der Reduction des Berylliums haben ſich Davy, Berzelius und zuletzt Wöhler und Bußy jeder für ſich beſchäftiget; den letztern beiden iſt es gelungen das Berylliumchlorid auf dieſelbe Weiſe darzuſtellen und zu zerlegen wie das Alumiumchlorid (§. 220.)

Das Beryllium erſcheint als ein dunkelgraues Pulver, wie ein durch Präcipitation fein zertheiltes Me-

tall; unter dem Polirſtahle nimmt es einen matten Metallglanz an. Bei den gewöhnlichen Hitzegraden iſt es unſchmelzbar, bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es ſich nicht an der Luft und im Waſſer, ja ſelbſt im kochenden Waſſer bleibt es unverändert. Allein wenn man das Beryllium an der Luft bis zum Rothglühen erhitzt, ſo entzündet es ſich und verbrennt mit vielem Glanze. Bei der Verbrennung in Sauerſtoffgas iſt dieſer Glanz ganz auſſerordentlich. Das Product dieſer Verbrennung iſt Beryllerde. Erhitzte conc. Schwefelſäure oxydirt das Beryllium ebenfalls unter Entwicklung von ſchwefelichter Säure. Von verdünnter Schwefelſäure und von der Salzſäure wird es ebenfalls unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas aufgelöſt; eben ſo von der Salpeterſäure unter Entwicklung von Salpetergas. Auch von ätzender Kalilauge wird das Beryllium unter Waſſerſtoff-Entwicklung aufgelöſt; von Ammoniak hingegen wird es nicht angegriffen. Die ſogenannten Salzbilder (Cl Br J und F) löſen das Beryllium unter ſtarker Erhitzung auf, und verwandeln es in Haloidſalze. Auch mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arſenik und Tellur läßt ſich das Beryllium zu grauen Maſſen vereinigen, wenn man es in den heißen Dampf dieſer elektro-negativen Stoffe bringt.

§. 226.

Beryllerde, Glycinerde, Berylliumoxyd
($\dddot{Be} = 962{,}958$).

Nach Vauquelin wird die Beryllerde am beſten auf folgende Weiſe dargeſtellt. Höchſt fein gepulverter Beryll (welcher aus Kieſelerde, Thon und Beryllerde beſteht), wird mit ſeinem dreifachen Gewichte kohlenſauren Kali in einem Silber- oder Platintiegel geſchmolzen; die Maſſe weicht man dann mit verdünnter Salzſäure auf, dampft ſie wieder zur Trockne ab, um die Kieſelerde unauflöslich zu

machen, und löſt ſie endlich wieder in Waſſer auf. In der filtrirten Solution findet ſich Beryllium- und Alumiumchlorid mit Eiſen verunreiniget. Das Aufgelöſte wird mit Ammoniak präcipitirt, dann in Schwefelſäure aufgelöſt, mit ſchwefelſaurem Kali vermiſcht und zur Kryſtalliſation abgedampft, um die Alaunerde als Alaun abzuſcheiden. Die rückſtändige Flüſſigkeit wird hierauf mit einer wäſſerigen Auflöſung des kohlenſauren Ammoniak im Überſchuße gemiſcht und damit unter öftern Umſchütteln einige Tage lang in Berührung gelaſſen, wobei ſich die Beryllerde mit Ammoniak und Kohlenſäure zu einem auflöslichen Salze vereiniget, während die noch vorhandene Alaunerde und das Eiſenoxyd unaufhörlich niederfallen. Die Auflöſung wird filtrirt, abgedampft und geglüht um alle Säure ſammt dem Ammoniak zu verflüchtigen, und die Beryllerde rein zu erhalten. Sie beträgt 13 bis 14 Procent des angewendeten Berylls. In ihren äußern Merkmalen hat ſie viele Ähnlichkeit mit der Alaunerde; ſie iſt nämlich ebenfalls ein weißes ſanft anzufühlendes Pulver, welches mit Waſſer einen teigigen Zuſammenhang annimmt; ſie iſt unſchmelzbar, und nicht nur in Säuren ſondern auch in den ätzenden Alkalien auflöslich. Allein ſie unterſcheidet ſich von der Alaunerde 1) durch ein geringeres ſpecifiſches Gewicht, welches nur 2,967 beträgt; 2) durch ihre Auflöslichkeit nicht nur in ätzenden, ſondern auch in kohlenſauren Alkalien, und ſogar im kohlenſauren Ammoniak, wovon die Alaunerde aus ihren Auflöſungen präcipitirt wird; 3) durch eine größere Affinität zu den Säuren, ſo daß ſie im Stande iſt die alaunerdigen Salze zu zerſetzen; 4) durch einen weniger zuſammenziehenden mehr ſüßen Geſchmack der beryllerdigen Salze, endlich 5) durch eine ziemlich ſtarke Affinität zur Kohlenſäure, welche ſie ſogar aus der Luft anzieht, und womit ſie unter Mitwirkung einer alkaliſchen Subſtanz auflösliche Doppelſalze zu bilden vermag. Im

ätzenden Ammoniak aber iſt die Beryllerde unauflöslich. Endlich läßt ſie ſich auch im Feuer nicht hart brennen wie die Alaunerde. Aus den Verbindungen der Beryllerde berechnet Berzelius, daß ſie aus beinahe 69 Procent Beryllium und 31 Sauerſtoff beſtehe, und daß ſie wie die Alaunerde als eine Verbindung von 2 Äquivalenten Radikal mit 3 Äq. Sauerſtoff, alſo von 662,958 Be + 300 O angeſehen werden könne. Wenn die Beryllerde aus einer ſauren Auflöſung mit ätzendem Ammoniak gefällt wird, ſo erhält man ſie im nicht ausgeglühten Zuſtande als Hydrat.

§. 227.
Beryllerdige Salze.

Es iſt bereits bemerkt worden, daß die Beryllerde an Affinität zu den Säuren der Alaunerde vorangehet, und ſüße ſchwach zuſammenziehend-ſchmeckende Salze bildet. Auf naſſem Wege ſteht ſie hinſichtlich ihrer Verwandtſchaftskraft ungefähr zwiſchen Magneſia und Yttererde (§. 232). In der Siedhitze und noch mehr in der Glühhitze ändern ſich bekanntlich die Affinitätsgeſetze mannigfaltig ab; ſo z. B. hat Berzelius beobachtet, daß, obgleich die Beryllerde aus ihrer ſauren Auflöſung durch Ammoniak vollſtändig gefällt werden kann, deſſen ungeachtet, das Beryllerdehydrat im Stande iſt, in der Siedhitze die Ammoniakſalze zu zerſetzen. Übrigens ſind die Beryllſalze meiſtens ſauer reagirend und in Waſſer auflöslich; nur das Carbonat, Phosphat und Silicat der Beryllerde ſind im Waſſer unauflöslich; man erhält das erſtere als weißen Niederſchlag, wenn man eine Auflöſung der Beryllerde in kohlenſaurem Ammoniak erhitzt; das Phosphat aber fällt beim Zuſammenmiſchen eines auflöslichen Beryllſalzes mit phosphorſaurem Natron nieder; es iſt in der Glühhitze ſchmelzbar, und in freier Säure auflöslich. Das Silicat der Beryllerde endlich findet ſich in

Verbindung mit Thonſilicat in Beryll (Smaragd) und Euklas.

Unter den Haloidſalzen iſt das Berylliumchlorid (ſalzſaure Beryllerde) deßhalb bemerkenswerth, weil es im waſſerfreien Zuſtande zur Darſtellung des Berylliums dient. Man erhält es nach H. Roſe und Wöhler dadurch, daß man mit Kohle innig gemengte Beryllerde in einer Porzellänröhre zum Rothglühen erhitzt, und einen Strom waſſerfreien Chlorgaſes hindurchleitet. Das Berylliumchlorid ſublimirt ſich in weißen glänzenden Nadeln, welche ſehr flüchtig, ſchmelzbar, an der Luft ſchnell zerfließlich, und im Waſſer unter Wärme-Entwicklung leicht auflöslich ſind. Als Hydrat läßt ſich dieſes Salz zu einer Gummi ähnlichen Maſſe abdampfen.

Die Verbindungen des Berylliums mit Brom und Jod können auf ähnliche Weiſe dargeſtellt werden, und beſitzen ähnliche Eigenſchaften. Auch die Verbindung mit Fluor iſt in Waſſer auflöslich, und als Hydrat kaum kryſtalliſirbar.

§. 228.

Zirkonium. (Zr = 420,238).

Dieſes Metalloid findet ſich noch ſeltener als das Beryllium auf unſerer Erde; nämlich gleichfalls oxydirt und mit Kieſelerde verbunden im Zirkon (Hyacinth) worin die Zirkonerde von Klaproth 1789 entdeckt worden iſt, und im Eudialyt. Die Darſtellung des Zirconiums aus Zircon-Kalium-Fluorid iſt Berzelius erſt 1824 auf dieſelbe Weiſe wie die Darſtellung des Siliciums (§. 216) gelungen. Berzelius erhielt es als ein ſchwarzes der Kohle ähnliches zuſammengebackenes Pulver, welches ſich unter dem Polirſtahle zu grauen graphitähnlichen Blättchen von einigem Metallglanze zuſammendrücken läßt. Das Beryllium iſt kein Leiter für Electricität, und iſt bei ſtar-

ker Hitze unſchmelzbar, und erleidet weder in der Luft noch im Waſſer noch in verdünnten Säuren eine merkliche Veränderung. Wenn man es aber in der Luft oder in Sauerſtoffgas erhitzt, ſo verbrennt es ſchon unter der Glühhitze zu Zirkonerde. Überhaupt oxydirt ſich das Zirkonium ziemlich leicht, wenn man es mit den Hydraten der fixen Alkalien mit waſſerhaltigem Borax, mit den kohlenſauren Alkalien, mit chlorſaurem und ſalpeterſaurem Kali ſo wie auch mit Säuren erhitzt.

§. 229.

Zirkonerde, Zirkoniumoxyd. ($\dot{\underline{Zr}}$ = 1140,476.)

Der Zirkon oder Hyazint iſt ein Zirkonerdeſilicat aus 65 bis 69 Proc. Zirkonerde und 26 bis 33 Kieſelerde mit etwas Eiſenſilicat gefärbt; um alſo daraus die Zirkonerde darzuſtellen, wird das höchſt fein zerriebene Mineral mit ſeinem 4 bis 5fachen Gewichte Kali im Silbertiegel bei dunkler Rothglühhitze eine Stunde lang geſchmolzen, und die Maſſe nach dem Erkalten ſo lange mit heißem Waſſer ausgezogen, als ſich noch Kaliſilicat auflößt. Im Rückſtande bleibt die Zirkonerde, weil ſie in ätzenden Alkalien unauflöslich iſt, jedoch immer noch mit einem Antheil Kieſelerde verbunden und mit Eiſenoxyd verunreiniget. Nach Klaproth wird ſie nun in Salzſäure aufgelöſt, wobei das unzerſetzt gebliebene Zirkonerde-Silicat im Rückſtande bleibt. Die ſalzſaure Auflöſung wird zur Kryſtalliſation abgedampft, wobei das Zirkoniumchlorid (ſalzſ. Zirkonerde) kryſtalliſirt, und das Eiſenchlorid in der Mutterlauge bleibt. Die Kryſtalle werden mit verdünnter Salzſäure abgewaſchen um alles Eiſen zu entfernen, dann in Waſſer aufgelöſt und mit Ammoniak zerſetzt, wobei die Zirkonerde niedergeſchlagen wird. Oder man kann nach Dubois und Silveira die ſalzſaure Auflöſung zur Trockne abdampfen, dann den Rückſtand wieder in Waſſer, welches mit Salzſäure angeſäuert iſt, auflöſen, um alle

Kieſelerde möglichſt zu entfernen, und hierauf aus der Solution die eiſenhaltige Zirkonerde mit Ammoniak präcipitiren; der Niederſchlag wird wohl ausgewaſchen und mit Oxalſäure behandelt, um das Eiſenoxyd als Oxalat zu entfernen; die oxalſaure Zirkonerde bleibt als in Waſſer unauflöslich zurück, und kann entweder durchs Ausglühen in reine Zirkonerde, oder durchs Kochen mit Kalilauge, wobei ſich die Oxalſäure anflöſt, in Zirkonerde-Hydrat verwandelt werden. Berzelius trennt die ſalzſaure Auflöſung von ihrem Eiſengehalte dadurch, daß er ſie abdampft, um die überſchüſſige Säure zu entfernen, dann die möglichſt geſättigte Solution mit ſchwefelſaurem Kali vermiſcht, wobei ſchwefelſaure Kali-Zirkonerde niederfällt, und das Eiſen in der Flüſſigkeit zurückbleibt. Der Niederſchlag wird mit einer geſättigten Auflöſung von ſchwefelſaurem Kali ausgewaſchen, dann durch Digeſtion mit Kalilauge in Zirkonerde-Hydrat verwandelt. Berzelius hat noch ein anderes Verfahren angewendet, welches darin beſteht, daß er die ſalzſaure Auflöſung des mit kohlenſaurem Natron aufgeſchloſſenen Zirkons beinahe bis zur Trockne abdampft, die Maſſe mit Waſſer verdünnt, filtrirt, mit Ammoniak fällt, den Niederſchlag ſodann in Weinſteinſäure auflöſt, dieſe Solution mit Ammoniak überſättiget, und das Eiſen mit Schwefelwaſſerſtoff präcipitirt; dieſen Niederſchlag in einer verſchloſſenen Flaſche ſich abſetzen läßt, die weinſteinſaure Zirkonerden-Auflöſung abgießt, abdampft und das erhaltene Salz ausglüht, um die Weinſteinſäure zu zerſtören.

So dargeſtellt erhält man die Zirkonerde als ein weißes rauh anzufühlendes Pulver von 4,300 ſpec. Gewicht; vor dem Löthrohr iſt ſie unſchmelzbar, ſie glüht mit blendend weißem Lichte. Nur bei der ſtärkſten Weißglühhitze erleidet ſie eine Zuſammenſinterung, wobei ſie ſo hart wird, daß ſie am Stahle Funken giebt, und ſogar den

Quarz ritzt (Davy). In ätzenden Alkalien iſt die Zirkonerde unauflöslich, allein mit kohlenſauren Alkalien kann ſie Doppelſalze bilden, welche zum Theil im Waſſer auflöslich ſind. Aus den Verbindungen, welche ſie mit Säuren eingeht, ſchließt Berzelius, daß die Zirkonerde ebenfalls wie die Alaunerde und Beryllerde aus 2 Äq. Radikal und 3 Äq. Sauerſtoff beſtehe, nämlich aus 840,476 Zr + 300 O = 1140,476 $\underline{\ddot{Zr}}$, oder in 100 Theilen aus 73,686 Zr und 26,314 O. Wird die Zirkonerde aus einer ſauren Auflöſung mit einem Alkali präcipitirt, ſo erhält man ſie, wie andere Erden, als ein voluminöſes gallertartiges Hydrat, welches beim Trocknen zu einer gelblichen durchſcheinenden gummiartigen Maſſe zuſammenſchrumpft, welche nach Klaproth 33, nach Davy 20, nach Berzelius aber nur 12 bis 13 Procent Waſſer enthält, je nachdem eine geringere oder ſtärkere Wärme zum Trocknen angewendet worden iſt. Bei anfangender Glühhitze läßt ſich dieſer Waſſergehalt leicht austreiben; Davy bemerkte dabei ein Erglimmen der Zirkonerde.

§. 230.

Zirkonerdige Salze.

Die zum Glühen erhitzte waſſerfreie Zirkonerde, beſonders wenn ſie durch ſtarke Hitze eine Zuſammenſinterung erlitten hat, iſt kaum in Säuren auflöslich; nur wenn ſie höchſt fein zerrieben, und mit wenig verdünnter Schwefelſäure eingekocht wird, verwandelt ſie ſich in ein in Waſſer lösliches Sulfat. Allein im friſch präcipitirten Zuſtande als aufgequollenes Hydrat, welches noch keine Austrocknung erlitten hat, löſt ſich die Zirkonerde ſehr leicht in den meiſten Säuren auf, und bildet damit ſaure in Waſſer auflösliche, herbe und ſauer ſchmeckende Salze, welche auf naſſem Wege von allen reinen und kohlenſauren Alkalien ſo wie auch von den alkaliſchen Erden zerſetzt

werden, auch auf trocknem Wege nämlich in der Glühhitze ihre Säure sehr leicht verlieren in ſo ferne dieſe flüchtig iſt; woraus ſich ergiebt, daß die Zirkonerde nur eine sehr ſchwache Affinität zu den Säuren beſitzt. Die in Waſſer unauflöslichen Salze der Zirkonerde ſind: das Carbonat; wenn man ein ſaures zirkonerdiges Salz mit einem kohlenſauren Alkali präcipitirt; dieſe kohlenſaure Zirkonerde löſt ſich in einem Überſchuſſe von kohlenſauren Alkalien zu einem Doppelſalze auf. Das Phosphat, Seleniat, Borat, Tartarat, Succinat und Benzoat der Zirkonerde können auf gleiche Weiſe durch neutrale phosphorſaure, ſelenſaure, boraxſaure, weinſteinſaure, bernſteinſaure und benzoeſaure Alkalien gefällt werden. Auch vom ſchwefelſauren Kali wird die Zirkonerde aus ihren Auflöſungen gefällt, weil ſich ein baſiſches Zirkon-Kali-Sulfat bildet. Das ſchwefelſaure Natron beſitzt aber dieſe Eigenſchaft nicht. Endlich wird die Zirkonerde auch von den Schwefelleber-Auflöſungen, welche hier wie freie Alkalien wirken, von der Galläpfeltinktur, vom Eiſenkyankalium, und vom Kyanqueckſilber gefällt.

§. 231.

Yttrium (Yt = 401,840).

Gadolin entdeckte 1794 in einem sehr ſeltenen Schwediſchen Mineral eine Erde, welche ſich durch ihre Unauflöslichkeit in ätzenden Alkalien, aber Auflöslichkeit in den meiſten Säuren zu ſauren Salzen, durch ihre Fällbarkeit aus den ſauren Auflöſungen durch Oxalſäure u. ſ. w. von allen damals bekannten Erden auszeichnete. Eckeberg, Klaproth, Vauquelin und Berzelius beſtättigten in der Folge die Eigenthümlichkeit dieſer Erde, welcher der Name Yttererde ertheilt wurde, weil ſie zuerſt in einem Mineral von Ytterby, nämlich im Ytterit (Gadolinit) als Silicat entdeckt worden war.

Dieſe Erde gehört jetzt noch zu den größten chemiſchen Seltenheiten, weil man ſie bisher nur in ein paar ſehr ſeltenen Schwediſchen Mineralien, nämlich außer dem Ytterit, nur noch im Yttertantalit (als tantalſaure Yttererde) und dann noch in einem flußſauren Yttererde-Cerium als einen Hauptbeſtandtheil finden konnte.

Indeſſen iſt es doch Hrn. Dr. Wöhler gelungen, auch das Radical dieſer Erde, nämlich das Yttrium für ſich darzuſtellen, nämlich aus dem Yttriumchlorid auf dieſelbe Weiſe wie das Alumium und Beryllium (§. 220 und 225). Er erhielt es in Geſtalt eines grauen ſchuppigen metalliſch glänzenden Pulvers, welches ſich durch mehr Metallglanz und durch einen gewiſſen kryſtalliniſchen Zuſtand von dem Beryllium und Alumium unterſcheidet, indeſſen iſt das Yttrium weniger weiß als das Alumium. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet es in der Luft und im Waſſer keine Veränderung, allein beim Erhitzen bis zum Glühen verbrennt es in der Luft mit viel Glanz, und verwandelt ſich in Yttererde. Von verdünnter Schwefelſäure wird das Yttrium unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas oxydirt und aufgelöſt.

Mit ätzendem Kali wird die Oxydation weniger leicht, und mit Ammoniak gar nicht bewirkt. In erhitztem Schwefeldampf entzündet ſich das Yttrium, und verwandelt ſich in eine graue pulverige Schwefelverbindung, welche im Waſſer unauflöslich iſt, aber mit Säuren zerlegt wird und Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt. Auf eine ähnliche Weiſe verhält ſich das Yttrium auch zu Selen und Phosphor.

§. 232.

Yttererde ($\dot{Y}t. = 501{,}840.$)

Um aus dem Gadolinit die Yttererde abzuſcheiden verfährt man nach Vauquelin auf folgende Weiſe:

Das gepulverte Mineral wird mit dem zehnfachen Gewichte conc. Schwefelſäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichts Waſſer verdünnt iſt, unter öfteren Umſchütteln mäßig erwärmt. Die erhaltene Auflöſung wird zur Trockne abgedampft, und dann in Waſſer, welches mit etwas Salzſäure angeſäuert iſt, aufgelöſt, wobei die Kieſelerde unauflöslich zurück bleibt. Die Auflöſung wird neuerdings zur Trockne abgedampft, und der Rückſtand calcinirt, um das dabei befindliche Eiſenſalz zu zerſtören, und das Eiſenoxyd unauflöslich zu machen, die calcinirte Maſſe wird in Waſſer aufgelöſt, die Auflöſung filtrirt, noch einmal abgedampft und der Rückſtand wieder calcinirt, dann neuerdings im Waſſer aufgelöſt, und die Solution mit einer geringen Menge Schwefelkalium verſetzt, um das etwa vorhandene Mangan und Kupfer abzuſcheiden. Zuletzt präcipitirt man aus der auf ſolche Weiſe gereinigten Flüſſigkeit die Yttererde mit Ammoniak. Berzelius nimmt zur Auflöſung der Yttererde, ſtatt Schwefelſäure, Königswaſſer, dampft die Auflöſung ab, löſt dann die Maſſe wieder in ſchwacher Salzſäure, legt in dieſe Solution ſo viel kryſtalliſirtes ſchwefelſaures Kali, daß die Kryſtalle über die Flüſſigkeit herausragen, und läßt das Ganze 24 Stunden ſtehen, damit ſich das in dem Mineral zugleich vorhandene Ceriumoxyd als ſchwefelſaures Kali-Ceriumoxyd unauflöslich niederſchlägt. Die davon abfiltrirte Flüſſigkeit wird mit Ammoniak geſättiget und mit bernſteinſaurem Ammoniak verſetzt, um das vorhandene Eiſenoxyd als bernſteinſaures Salz zu fällen. Aus der davon abfiltrirten Flüſſigkeit ſchlägt Ammoniak die Yttererde, jedoch mit Manganoxydul verunreiniget nieder. Um letzteres abzuſcheiden, behandelt man den noch feuchten Niederſchlag mit einer verdünnten wäßrigen Solution des kohlenſauren Ammoniaks, worin ſich die Yttererde als ein kohlenſaures Doppelſalz auflöſt. In der Siedhitze verflüchtiget ſich das kohlenſaure

Ammoniak, und die Yttererde fällt als Hydrat nieder. Durchs Ausglühen kann ſie waſſerfrei erhalten werden. Sie erſcheint als ein feines Pulver, welches gewöhnlich eine gelbliche oder röthliche Farbe beſitzt, weil es ſehr ſchwierig iſt, ohne beträchtlichen Verlurſt an Yttererde alles Cerium- und Manganoxyd abzuſcheiden. Beſitzt die Erde eine braune Farbe, ſo iſt noch eine ziemliche Menge Mangan dabei, welches abgeſchieden werden muß, indem man die Yttererde in Salpeterſäure auflöſt, die Solution zur Trockne abdampft, und die Maſſe bis zum Schmelzpunkte des Zinns erhitzt, wodurch ſich das ſalpeterſaure Mangan zerſetzt, während die ſalpeterſaure Yttererde auflöslich zurückbleibt. Unter allen Erden iſt die Yttererde die ſchwerſte, denn ſie hat ein ſpec. Gewicht von 4,842. Übrigens iſt ſie unſchmelzbar, in ätzenden Alkalien unauflöslich, allein in kohlenſauren Alkalien löſt ſie ſich auf naſſem Wege zu kohlenſauren Doppelſalzen auf.

Berzelius nimmt an, daß die Yttererde aus 1 Äq. Radical und 1 Äq. Sauerſtoff beſtehe, alſo aus

401,840	Yt	. . .	80,1
100,000	O	. . .	19,9
501,840			100,0

§. 233.

Yttererdige Salze.

Zu Säuren hat die Yttererde eine größere Affinität als die Alaun-, Beryll- und Zirkonerde, aber doch eine ſchwächere als die Magneſia; in der Siedhitze iſt das Yttererde-Hydrat ſogar im Stande das Ammonium aus ſeinen Salzen zu treiben, und ſich ſtatt deſſelben in den Säuren aufzulöſen. Die meiſten yttererdigen Salze ſind im Waſſer auflöslich kryſtalliſirbar, und von einem ſüßen etwas zuſammenziehenden Geſchmack; ſie werden in der Hitze weniger leicht zerſetzt, als die Salze der übrigen Erden. Zu

den in Waſſer unauflöslichen Salzen der Yttererde gehören folgende: die kohlenſaure Yttererde, welche auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft niedergeſchlagen wird, allein in überſchüſſigen kohlenſauren Alkalien als Doppelſalz auflöslich iſt. Die phosphorſaure, arſenikſaure und oxalſaure Yttererde fällt ebenfalls unauflöslich nieder, wenn ein auflösliches Yttererdenſalz mit einem alkaliſchen Phosphat, Arſeniat, oder Oxalat vermiſcht wird. Auf ähnliche Weiſe ſchlägt ſich auch weinſteinſaure und citronenſaure Yttererde nieder, wenn die Solution nicht ſonderlich verdünnt iſt. Auch mit Galläpfeltinktur und Eiſenkyankalium geben die Yttererde-Salze Niederſchläge.

D.
Metalle.

§. 234.

Seitdem wir die Erden zu zerlegen und die brennbaren Grundlagen derſelben für ſich darzuſtellen gelernt haben, ſind wir zur Überzeugung gekommen, daß zwiſchen dieſen und den Metallen, deren allgemeine Charakter bereits (Bd. I. §. 21.) angegeben worden iſt, daß zwiſchen den Erden und Metalloxyden keine ſcharfe Grenze zu finden iſt, indem beide in einander übergehen; denn nach dem chemiſchen Verhalten könnte man das Tantal und Titan eben ſo gut an das Alumium und Silicium anreihen, als ſich das Uran und Cerium ſehr natürlich dem Yttrium und Beryllium anſchließt. Indeſſen wollen wir die alte und einmal befolgte Eintheilung, nach welcher die Grundlagen der Erden als eine beſondere Abtheilung von den Metallen ſcharf getrennt ſind, noch ferner beibehalten, weil die Grundlagen der Erden noch nicht als Leiter für Elektricität bekannt ſind, und zum Theil gar nicht metalliſch zu ſeyn ſcheinen, wenigſtens gilt dieſes von dem Silicium, welches ſich mehr dem Kohlenſtoffe und Boron als den Metallen anſchließt; ferners weil ſich die Metalle durch ihr größeres ſpec. Gewicht, welches kaum unter 6000 geht, auszeichnen, während jenes der Metalloide nicht 5000 erreicht, dann auch, weil die Erden alle weiß ſind, während die meiſten Metalloxyde, wenigſtens auf einer oder der andern Oxydationsſtufe farbig erſcheinen, dann auch, weil ſich die Metalle durch ihre vorzügliche Affinität zu Chlor, welche in der Regel größer iſt, als zu Sauerſtoff (auch zu Brom, Jod, Fluor), endlich auch zu Schwefel, weßhalb ſie aus ihren Auflöſungen durch Schwefelwaſſerſtoff gefällt werden, unterſcheiden. Die Grundlagen der Alkalien und alkaliſchen Erden ſind von den Metallen ſchon dadurch mehr verſchie-

den, daß ſie im oxydirten Zuſtande im Waſſer auflöslich ſind, und ſich durch alkaliſche Reaktion auszeichnen, während die in Waſſer auflöslichen Oxyde der Metalle durchaus wie Säuren ſich verhalten.

Die beträchtliche Zahl der Metalle macht eine ſolche Zuſammenſtellung und Anordnung derſelben wünſchenswerth, welche eine Vergleichung gewiſſer Ähnlichkeiten und Unähnlichkeiten am beſten zuläßt; in dieſer Hinſicht iſt eine Vergleichung des Verhaltens der Metalle zum Sauerſtoffe unſtreitig am wichtigſten und fruchtbarſten, weil wir darin ſehr hervorſtechende Unterſcheidungsmerkmale finden, und weil die Sauerſtoff-Verbindungen am meiſten bekannt und ſtudirt ſind; daher iſt dieſes Eintheilungsprincip, nämlich in edle und unedle Metalle, ſchon ſehr alt und noch immer beizubehalten. Nach dieſem Princip werde ich alſo die Metalle in folgender Ordnung auf einander folgen laſſen.

I. Unedle, leichtoxydirbare Metalle.

1. Elektronegative, ſpröde } Metalle:
   a) Schwer desoxydirbare } Metalle:
      Tantal, Titan, Wolfram, Molybdän, Chrom.
   b) Leicht oxydirbare:
      Osmium, Arſenik, Antimon, Tellur.

2. Elektropoſitive
   a) Schwer desoxydirbare, ſpröde:
      Mangan, Cerium, Uran.
   b) Schwer desoxydirbar und dehnbar:
      Eiſen.
   c) Leicht desoxydirbar und ſpröde:
      Kobalt, Wismuth.
   d) Leicht desoxydirbar und dehnbar:
      Zink, Kadmium, Zinn, Blei, Kupfer.

II. Edle, ſchwierig oxydirbare Metalle:

a) An der Luft oxydirbar:

Nickel, Queckſilber.

b) An der Luft nicht oxydirbar:

Silber, Gold, Platin, Palladium, (Rhodium, Iridium *).

Elektronegative, ſchwer desoxydirbare, ſpröde Metalle.

§. 235.

Tantal, Tantalum, Columbium.

(Ta = 1153,715.)

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes Metall wurde i. J. 1801 von Hatchett in einem Amerikaniſchen Mineral entdeckt, und Columbium genannt. Im Jahre 1802 fand Eckeberg in zwei ſehr ſeltenen Schwediſchen Mineralien gleichfalls ein neues Metall, welches er Tantalum nannte. Wollaſton zeigte 1809, daß beide daſſelbe Metall ſind. Es iſt äußerſt ſelten, und kömmt nur oxydirt in Verbindung mit Eiſen- und Manganoxyd und Yttererde im Tantalit, als tantalſaures Eiſen und im Yttrotantalit als tantalſaure Yttererde vor.

Darſtellung. Das levigirte Mineral wird mit Kali-Hydrat geſchmolzen, die Maſſe hierauf mit heißem Waſſer aufgeweicht, um das gebildete tantalſaure Kali aufzulöſen; die filtrirte Auflöſung wird mit Salzſäure überſättiget und

*) Die beiden letztgenannten Metalle finden hier einſtweilen nur deshalb ihre Stelle, weil ſie bisher nur im Platinerze gefunden worden ſind, und weil ſie auch auſſerdem einige Ähnlichkeit mit Platin haben, im Übrigen aber ſich mehr an das Nickel anzureihen ſcheinen, indem ſie, wenigſtens im gepulverten Zuſtande, bei einer erhöhten Temperatur an der Luft oxydirbar, bei ſtärkerer Hitze aber wieder für ſich desoxydirbar ſind.

die Tantalſäure wieder auszuſcheiden, indem ſie in weißen Flocken niederfällt, welche man gut auswäſcht, trocknet, und im Kohlentiegel der heftigſten Weißglühhitze ausſetzt. Es iſt äuſſerſt ſchwierig das Tantal auf dieſem Wege völlig zu reduciren; gewöhnlich erhält man es nur auf einer niedrigen Oxydationsſtufe als tantalige Säure, mit einer dünnen gelblichen Lage überzogen, welche unter dem Polirſtahle eine graue Farbe und Metallglanz annimmt.

Childern erhielt, als er die Tantalſäure in den Kreis ſeiner mächtigen voltaiſchen Säule brachte, röthlichgelbe, ſehr ſpröde Körner.

Berzelius löſte Tantalſäure-Hydrat in Flußſäure dampfte die Flüßigkeit zur Trockne ab, und glühte die Maſſe, wodurch er ein weißes Tantalfluorid erhielt. Dieſes, mit Kalium erhitzt, verwandelte ſich in Kaliumfluorid und Tantal; erſteres wurde in Waſſer aufgelöſt. Wahrſcheinlich wird ſich dieſes Metall eben ſo gut aus dem Tantalchlorid mittelſt Kalium darſtellen laſſen.

Eigenſchaften. Berzelius erhielt das Tantal als ein ſchwarzes ſchweres Pulver, welches unter dem Polirſtahle eine eiſengraue Farbe und Glanz annahm; die Elektricität wurde davon ſchwach geleitet, was von dem pulverigen Zuſtande des Metalles herzurühren ſchien, indem auch bei andern Metallen, welche im zuſammenhängenden Zuſtande gute Leiter ſind, eine Verminderung dieſer Leitungskraft beobachtet werden kann, ſobald ſie im präcipitirten oder ſonſt fein gepulverten Zuſtande angewendet werden. Von Salzſäure und Salpeterſäure wurde das Tantal nicht angegriffen. Königswaſſer nahm davon nur durch anhaltendes Kochen eine Spur auf; eben ſo verhielt ſich die concentrirte Schwefelſäure. Allein die Flußſäure löſte es unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas auf; noch leichter erfolgte die Auflöſung in einem Gemiſche von Flußſäure und Salpeterſäure.

Beim Erhitzen in der atmoſphäriſchen Luft entzündete ſich das Tantal ſchon unter der Glühhitze und verbrannte größtentheils zu Tantalſäure.

In Chlorgas verbrannte das Tantal ebenfalls mit Lebhaftigkeit zu einem dunkelgelben Tantalchlorid, welches ſich zu einem gelblichweißen Pulver condenſirte, und durch Waſſer in Tantalſäure und Salzſäure zerlegt wurde. Wahrſcheinlich wird ſich das Tantal auch zu Brom und Jod auf ähnliche Weiſe verhalten.

In Schwefeldampf erhitzt, entzündete ſich das Tantal ebenfalls und verbrannte zu einem grauen metalliſchglänzenden Schwefeltantal.

§. 236.

Tantalſäure, Tantaloxyd ($\dddot{Ta} = 2607{,}430$).

Es wurde bereits bemerkt, daß das Tantal in dem Tantalit und Ytterotantalit im oxydirten Zuſtande vorhanden iſt, und daß das daraus reducirte Metall beim Erhitzen an der Luft ſich entzündet und zu Oxyd verbrennt. Dieſes Oxyd iſt weiß, unſchmelzbar feuerbeſtändig in Waſſer und Säuren unauflöslich, allein mit den Alkalien und baſiſchen Metalloxyden geht es feſte Verbindungen ein; es hat daher ſehr viele Ähnlichkeit mit der Kieſelerde, und verhält ſich durchaus wie eine Säure, daher nennen wir dieſes Oxyd Tantalſäure. Sie beſteht nach Berzelius im ausgeglühten Zuſtande aus

2 Äq.	Ta	= 2307,430	. . .	88,487
3 „	O	= 300,000	. . .	11,513
		2607,430		100,000.

Wenn die Tantalſäure aus einer alkaliſchen Auflöſung mittelſt Salzſäure oder Salpeterſäure präcipitirt und gut ausgewaſchen wird, ſo ſtellt ſie ein Hydrat dar, welches nach Gahn, Berzelius und Eckeberg

88,83	bis	89,5	Tantalſäure und
11,17	—	10,5	Waſſer enthält, mithin aus 1 Äq.
100,00		100,0	

$\underline{\ddot{Ta}}$ + 3 Äq. $\dot{H}$ beſteht, das Lakmus röthet und in den fixen Alkalien ſehr leicht auflöslich iſt.

Das tantalſaure Kali läßt ſich auf trocknem Wege durchs Schmelzen der Tantalſäure mit kohlenſaurem Kali erzeugen. Bei überſchüſſiger Tantalſäure iſt die geſchmolzene Maſſe undurchſichtig; bei überſchüſſigem Kali hingegen glasartig, jedoch im Waſſer auflöslich. Das tantalſaure Kali konnte bisher noch nicht kryſtalliniſch dargeſtellt werden; es hat einen unangenehmen metalliſchen Geſchmack; die wäſſerige Auflöſung deſſelben wird von der Kohlenſäure zerſetzt, indem ſich Tantalſäure präcipitirt.

Das tantalſaure Natron beſitzt ähnliche Eigenſchaften wie das tantalſaure Kali.

Das tantalſaure Ammoniak läßt ſich erzeugen, wenn man Tantalſäure-Hydrat mit wäſſerigem Ammoniak digerirt; es iſt im Waſſer unauflöslich, zerſetzt ſich beim Erhitzen ſehr leicht, indem ſich das Ammoniak verflüchtiget; mit auflöslichen Metallſalzen behandelt, bildet es tantalſaure Metallſalze. Die tantalſauren Erden und Metalloxyde ſind ſämmtlich in Waſſer unauflöslich.

Die Tantalſäure zeichnet ſich übrigens noch dadurch aus, daß ſie mit ſauren alkaliſchen Salzen z. B. mit Sauerkleeſalz, ſaurem flußſauren Kali ꝛc. auflösliche Doppelſalze zu bilden vermag.

Von der Kieſelerde läßt ſich die Tantalſäure leicht unterſcheiden und reinigen, wenn man ſie mit Flußſäure behandelt, indem ſich dabei die Kieſelerde als kieſelflußſaures Gas verflüchtiget, während das Tantalfluorid fix zurückbleibt.

Wenn man die Tantalſäure in einem engen Kohlentiegel eine Stunde lang einer heftigen Weißglühhitze aus-

ſetzt, ſo erhält man nebſt etwas reguliniſchem Tantal eine ungeſchmolzene, poröſe, dunkelgraue Maſſe, welche das Glas ritzt, und zu einem dunkelbraunen Pulver zerreiblich iſt. Nach Berzelius enthält dieſe Maſſe Tantaloxyd aus 1 Äq. Metall und 2 Äq. Sauerſtoff.

§. 237.

Titan, Menakan (Ti = 389,092).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes Metall kommt ſehr ſelten, und zwar nur oxydirt vor, nämlich als Rutil (Titanſchörl) und Anatas, dann mit Eiſenoxyd verbunden als Nigrin (Titaneiſen, ſchwarzer Granat) und Craitonit, mit Kalk und Kieſelerde verbunden als Titanit (Manakerz, Sphen, Titanſpath). In dieſem letztern Mineral erkannte es zuerſt Gregor i. J. 1791 als ein beſonderes Metalloxyd. Klaproth fand es 1794 im Rutil. Heinrich Roſe unterſuchte 1821 die Eigenſchaften und chemiſchen Verhältniſſe des Titans genauer. Wollaſton fand 1823 metalliſches Titan in Eiſenſchlacken, von einem Hochofen, worin ein titanhaltiges Eiſenerz ausgeſchmolzen worden war; ſpäter wurde dieſes Metall auch von andern Chemikern in Hochofen-Schlacken gefunden. Übrigens läßt es ſich auch aus Titanfluorid mittelſt Kalium auf dieſelbe Weiſe wie das Tantal metalliſch darſtellen (Berzelius). Die Reduction des Titanchlorids mittelſt Kalium iſt noch nicht verſucht worden. Wenn man Titanſäure mit Öl gemengt, in einem Kohlentiegel zu reduciren ſucht, ſo erhält man ſelbſt bei dem heftigſten Weißglühfeuer nur ein kupferfarbiges oder röthlichgelbes Pulver.

Eigenſchaften. Das aus Titanfluorid dargeſtellte Metall erſcheint, als ſchwarzes Pulver, welches unter dem Polirſtahle Metallglanz annimmt. In den Eiſenſchlacken aber findet ſich das Titan als ſehr kleine metalliſch-glänzende

gelblich kupferrothe Würfel von 5,300 ſpec. Gewicht und ſo beträchtlicher Härte, daß es Stahl und Quarz ritzt; es iſt ſpröde, luftbeſtändig; vor dem Löthrohre unſchmelzbar, und im Waſſer, auch in Säuren, ſogar in Salpeterſäure und Königswaſſer unveränderlich. Nur von einem Gemiſche aus Salpeterſäure und Flußſäure wird es aufgelöſt (Berzelius).

Mit Sauerſtoff verbindet ſich das Titan wahrſcheinlich nur in zwei Verhältniſſen. Wird nämlich dieſes Metall bei Zutritt der Luft ſtark erhitzt, ſo oxydirt es ſich und läuft purpurfarbig an. Wenn man Rutil oder Anatas im Kohlentiegel der Weißglühhitze ausſetzt, ſo erhält man nach Laugier nebſt metalliſchem Titan eine dunkelblaue Subſtanz in glänzenden Nadeln, welche ebenfalls Titanoxyd zu ſeyn ſcheint. Wenn man in eine ſaure Titan-Auflöſung einen Zink- oder Eiſenſtab ſtellt, ſo bildet ſich ein purpurrother oder violetter Niederſchlag, welcher wahrſcheinlich nichts anders als Titanoxyd iſt, vielleicht aus 1 Äq. Ti + 1 Äq. O. Wird metalliſches Titan mit Salpeter und Borax geſchmolzen, ſo nimmt es 2 Äq. Sauerſtoff auf, und wird zur Titanſäure, welche in den titanhaltigen Mineralien natürlich vorkömmt.

Das Chlor wirkt in der Kälte nicht merklich auf das Titan, wenn man aber über das glühende Metall Chlorgas leitet, ſo erhält man ein tropfbarflüſſiges farbeloſes an der Luft rauchendes Titanchlorid (George). Dieſe Verbindung, welche dem Zinnchlorid (Libavs Geiſt) ähnlich iſt, bildet ſich auch, wenn man über ein glühendes Gemenge von Titanſäure und Kohlenpulver-Chlorgas leitet (Dumas).

Eine Verbindung des Titans mit Schwefel erhielt Heinr. Roſe dadurch, daß er über ein glühendes Gemenge von Titanſäure und Kohlenpulver Schwefelkohlenſtoff leitete; es erzeugten ſich dabei Kohlenſäure und Ti-

tanſchwefel, welcher als eine dunkelgrüne durch den Strich meſſinggelb werdende Maſſe zurückblieb, und aus 49,17 Prc. Titan und 50,83 Schwefel, mithin aus Ti S^2 beſtand.

§. 238.

Titanſäure, Titanoxyd (T̈i = 589,092.)

Da die Titanſäure ſchon natürlich vorkömmt, ſo läßt ſie ſich am beſten aus dem Rutil, worin ſie mit Eiſen- und Manganoxyd, auch wohl mit Thon- und Kieſelerde verunreiniget iſt, auf folgende Weiſe darſtellen: Man ſchmilzt das gepulverte und gereinigte Mineral mit 2 bis 3 Theilen kohlenſauren Kali, wäſcht hierauf die Maſſe mit Waſſer aus, um das Mangan nebſt der Kieſelerde und Alaunerde, welche mit Kali auflösliche Verbindungen eingegangen, größtentheils zu entfernen. Der noch feuchte Rückſtand wird mit Salzſäure behandelt, worin ſich das titanſaure Kali nebſt Eiſenoxyd auflöſt. Dieſe Auflöſung wird mit Waſſer verdünnt, filtrirt, zum Kochen erhitzt und nach und nach mit Oxalſäure verſetzt, wodurch die Titanſäure gefällt, das Eiſenoxyd hingegen ſammt dem Kali aufgelöſt wird (Laugier). Wird die ſalzſaure Auflöſung des eiſenhaltigen titanſauren Kali längere Zeit mit Waſſer gekocht, ſo ſchlägt ſich die Titanſäure auch ohne Zuſatz von Oxalſäure nieder, jedoch mit Eiſen und Manganoxyd verunreiniget. Wird ſie öfters mit ſehr verdünnter Salzſäure ausgekocht, ſo kann das Eiſen ſammt dem Mangan ausgezogen werden, allein es löſt ſich dabei auch eine beträchtliche Menge Titanoxyd mit auf (Roſe). Am vortheilhafteſten iſt es, wenn man nach Heinrich Roſe die ſalzſaure Auflöſung des mit Kali geſchmolzenen Rutils mit Waſſer und Weinſteinſäure verſetzt, die Auflöſung hierauf mit Ammoniak überſättiget, wobei das Eiſen ſammt der Titanſäure aufgelöſt bleibt, und das Eiſen durch Schwefelammonium

fällt, die von dem Schwefelmetalle abfiltrirte Flüſſigkeit ſodann abdampft, und die Salzmaſſe unter der Muffel ſo lange ausglüht, bis alles Ammoniak verflüchtiget und die Weinſteinſäure zerſtört iſt. Auf dieſe Weiſe erhält man reine Titanſäure als ein weißes geſchmackloſes in Waſſer unauflösliches Pulver, welches jedoch das Lakmuspapier röthet. Beim Erhitzen nimmt es eine gelbe Farbe an. Das Mineralreich liefert die unreine Titanſäure, nämlich als Rutil in röthlichbraunen, demantartigglänzenden geraden quatratiſchen Prismen mit verſchiedenen Zuſchärfungen und Abſtufungen der Seitenkanten; das ſpec. Gewicht iſt 3,820 bis 4,400. Vor dem Löthrohre iſt die Titanſäure unſchmelzbar, allein vor dem Knallgasgebläſe ſchmilzt ſie zu einer Schlacke. In Säuren (mit Ausnahme der Flußſäure und der kochenden Schwefelſäure) iſt die waſſerfreie Titanſäure unauflöslich; im Zuſtande eines Hydrats löſt ſie ſich indeſſen langſam in Salzſäure und in Salpeterſäure auf; eben ſo verhält ſich daß titanſaure Kali. Dieſe Auflöſungen beſitzen einen ſehr herben und ſauren Geſchmack, und ſcheinen durch Abdampfung und Abkühlung keine kryſtalliniſche Salze bilden zu können. Sie werden beim Abdampfen und Erhitzen ſehr leicht zerſetzt und zum Theil unauflöslich. Schwefelſäure, Phosphorſäure, Arſenikſäure, Oxalſäure und Weinſteinſäure, und ihre alkaliſchen Salze ſchlagen aus der möglichſt neutralen ſalzſauren Löſung ein weißes Salz nieder, welches in überſchüſſigen Säuren wieder löslich iſt. Reine und kohlenſaure Alkalien ſchlagen aus dieſen ſauren Auflöſungen die Titanſäure als Hydrat in Geſtalt weißer Flocken nieder, welche in einem Überſchuſſe des Fällungsmittels nicht wieder auflöslich ſind. Eben ſo verhalten ſich die Schwefellebern; war die Titanſäure eiſenhaltig, ſo iſt der mit Schwefelammonium erzeugte Niederſchlag nicht weiß, ſondern grün. Reiner Schwefelwaſſerſtoff verändert nichts.

Eiſenblauſaures Kali gibt einen dicken gelbrothbraunen im Überſchuß des Fällungsmittels wieder auflöslichen Niederſchlag. Bei ſtarkem Säure-Überſchuß, oder bei Gegenwart des Eiſens fällt der Niederſchlag grün aus. Galläpfeltinctur giebt einen dicken dunkelpomeranzenfarbnen Präcipitat. Zinn, Zink und Eiſen ertheilen den ſauren Löſungen des Titanoxyds zuerſt eine blaue Farbe; Zinn ſchlägt ſpäter ein purpurrothes, Zink ein violettes bei durchfallendem Lichte rothbraunes Pulver nieder, welches wahrſcheinlich Titanoxyd iſt.

Die größte Affinität beſitzt die Titanſäure zu den Salzbaſen, womit ſie ziemlich feſte in Waſſer meiſtens unauflösliche Verbindungen eingeht, welche aber von Salzſäure und Salpeterſäure zerſetzt werden.

Titanſaures Kali bildet ſich beim Schmelzen der Titanſäure oder eines titanhaltigen Minerals mit ätzendem oder kohlenſaurem Kali. Es iſt weiß, faſerig und leicht ſchmelzbar. Durch Behandlung mit Waſſer zerſetzt es ſich in ein baſiſches Salz, welches aufgelöſt wird, und in ein ſaures titanſaures Kali, welches als weißes Pulver zurückbleibt, auch das Waſſer milchig macht; es enthält im ausgeglühten Zuſtande 17,33 bis 18,01 Kali auf 82,67 bis 81,99 Titanſäure (Heinr. Roſe). Concentr. Salzſäure entzieht einen Antheil Kali und die Titanſäure behält davon nur noch 8,7 Proc. zurück. Mit Natron bildet die Titanſäure ähnliche Verbindungen.

Auch die baſiſchen Erden und Metalloxyde ſcheinen mit der Titanſäure unauflösliche Verbindungen einzugehen, welche noch wenig unterſucht ſind.

Zu den merkwürdigſten Eigenſchaften der titanſauren Alkalien gehört die, daß ſie mit andern Säuren, vorzüglich mit Kohlenſäure und Flußſäure, auflösliche Verbindungen einzugehen Neigung haben.

Nach Heinr. Roſe beſteht die Titanſäure aus:

1 Äq.	Ti	=	389,092	. . .	66,05
2 „	O	=	200,000	. . .	33,95
			589,092		100,00

Mit Waſſer bildet die Titanſäure ein Hydrat, wenn man ſie aus der Auflöſung in Salzſäure durch ein Alkali, oder aus einer alkaliſchen Auflöſung durch Salzſäure fällt; es iſt weiß, flockig, aufgequollen, gallertartig; beim Trocknen überzieht es ſich mit einer braunen glänzenden Rinde (Roſe); durchs Erhitzen verliert es ſein Waſſer und ſchwärzt ſich (Chevreul), gleich als ob Mangan mit im Spiele wäre.

§. 239.

Wolfram, Wolframinium, Scheelium, Tungſteinmetall (Wo = 1183,200).

Geſchichte und Vorkommen. Scheele entdeckte 1781 im Tungſtein, einem ziemlich ſeltenen Minerale, eine neue Säure an Kalk gebunden. Die Gebrüder De Luyart ſtellten bald nachher aus dieſer Säure ein neues Metall dar, womit ſich in der Folge mehrere andere Chemiker, namentlich Klaproth, Vauquelin, Buchholz, Berzelius und Wöhler beſchäftiget haben. Dieſes Metall iſt ſehr ſelten, es findet ſich auſſer dem Tungſtein (Scheelit), welcher wolframſaurer Kalk iſt, nur noch im Wolfram als wolframſaures Eiſenoxydul mit Manganoxydul endlich äuſſerſt ſelten als wolframſaures Bleioxyd.

Darſtellung. Das Wolfram läßt ſich weit leichter metalliſch darſtellen als das Tantal und Titan. Die Gebrüder De Luyart erhielten es aus Wolframſäure durch Reduction mittelſt Kohlenpulver in einem verſchloſſenen Tiegel bei der Weißglühhitze. Auch aus wolframſaurem Ammoniak läßt ſich dieſes Metall auf dieſelbe Weiſe dar-

ſtellen. Nach Berzelius und Wöhler erhält man es, wenn über glühende Wolframſäure Waſſerſtoffgas geleitet wird.

Eigenſchaften. Das nach der letztgenannten Methode dargeſtellte Wolfram erſcheint als ein zinnweißes glänzendes Pulver; mit Kohle reducirt iſt es aber ſtahlgrau. Es beſitzt eine ſehr beträchtliche Härte und wird kaum von der Feile angegriffen, iſt ſpröde, im ſtärkſten Weißglühfeuer kaum ſchmelzbar, und eines der ſchwerſten Metalle, denn das ſpec. Gewicht des Wolframs beläuft ſich auf 17,22 bis 17,600.

An der Luft erleidet dieſes Metall bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, allein in der Glühhitze verbrennt es wie Zunder, indem es drei Äq. O aufnimmt und ſich in Wolframſäure verwandelt.

Auch die Salpeterſäure iſt im Stande dieſes Metall zu oxydiren; die übrigen Säuren ſcheinen aber nicht darauf zu wirken.

In Chlorgas verbrennt das Wolfram mit dunkelrothem Lichte, und bildet Wolframchlorid in dunkelrothen Nadeln, welche bei gelinder Hitze leicht zu einer harten dunkelrothen Maſſe zuſammenſchmelzen, und bei ſtärkerer Hitze als rother Dampf ſich erheben. Vom Waſſer wird dieſes Chlorid in Wolframoxyd und Salzſäure zerſetzt.

Mit Schwefel verbindet ſich das Wolfram, wenn man über glühende Wolframſäure Schwefeldampf oder Schwefelwaſſerſtoffgas leitet, oder wenn man 1 Theil Wolframſäure mit ſechs Theilen Schwefelqueckſilber eine halbe Stunde lang einer ſtarken Glühhitze ausſetzt. Das Schwefelwolfram erſcheint als ein graulichſchwarzes weiches Pulver, welches durch Druck ſtahlgrau und metalliſch glänzend wird; es beſteht aus $Mo\ S^2$, und iſt in Alkalien mit gelber Farbe auflöslich.

§. 240.

Wolframſäure, Tungſteinſäure, Scheelſäur ($\dddot{W}o = 1483{,}200$).

Das Wolfram verbindet ſich mit Sauerſtoff in zwei Verhältniſſen, nämlich zu einem ſchwarzen oder braunen Oxyd, welches nach Berzelius 85,7 Proc. Metall und 14,3 O enthält mithin ein $\ddot{W}o$ iſt; und zu einer gelben Säure, welche ein $\dddot{W}o$ iſt. Zwiſchen beiden liegt noch ein dunkelindigblaues Oxyd, welches aber nichts anders zu ſeyn ſcheint, als ein wolframſaures Wolframoxyd. Das braune Wolframoxyd läßt ſich darſtellen, wenn man über ſchwachglühende Wolframſäure Waſſerſtoffgas leitet, wobei die Hitze nicht bis zur völligen Reduction des Metalls geſteigert werden darf; oder wenn man die Wolframſäure mit Kohle gemengt nur bis zum Rothglühen erhitzt, oder wenn Wolframchlorid durch Waſſer zerſetzt wird.

Wichtiger iſt die Wolframſäure, weil ſie ausſchließlich nur in der Natur vorkömmt, und bisher am meiſten ſtudirt worden iſt. Gewöhnlich wird ſie aus dem Wolfram (natürlich wolframſauren Eiſen- und Manganoxydul) dargeſtellt.

Wird das feinzerriebene Mineral wiederholt mit wäßriger Salzſäure digerirt, ſo löſen ſich das Eiſen- und Manganoxydul größtentheils auf, und im Rückſtande bleibt die Wolframſäure, jedoch gewöhnlich mit unzerſetztem Wolfram und mit Quarz verunreiniget. Wird dieſer Rückſtand mit Ammoniak behandelt, ſo löſt ſich die Wolframſäure darin auf; durch Kryſtalliſiren und Glühen des wolframſauren Ammoniaks läßt ſich die Säure leicht rein darſtellen.

Wenn man den feingepulverten Wolfram mit ſeinem doppelten Gewichte kohlenſauren Kali oder dem vierfachen Gewichte Salpeter ſchmilzt, ſo bildet ſich wolframſaures Kali, welches im Waſſer auflöslich iſt. Wird die Auflöſung mit ſalzſaurem Kalk verſetzt, ſo fällt wolframſaurer

Kalk nieder, welcher nach dem Auswaſchen durch Salpeterſäure leicht zerſetzt werden kann, indem ſalpeterſaurer Kalk aufgelöſt und Wolframſäure unauflöslich ausgeſchieden wird. Anſtatt die Auflöſung des wolframſauren Kali mit ſalzſaurem Kalk zu behandeln, kann man ſie auch unmittelbar mit Salpeterſäure zerſetzen, wobei ſich ſalpeterſaures Kali bildet, und Wolframſäure niederſchlägt. Wird dieſer Niederſchlag mit Schwefelammonium behandelt, ſo löſt ſich das Wolfram zu einem Schwefelwolfram-Ammonium auf, und die verunreinigenden Gemengtheile bleiben im Rückſtande. Aus der Auflöſung kann man das Schwefelwolfram durch Salpeterſäure fällen, dieſes hierauf mit Waſſer, welches mit Salpeterſäure angeſäuert iſt, ausgewaſchen, und zuletzt durch gelindes Röſten zu Wolframſäure oxydiren.

Die Wolframſäure erſcheint als ein ſchwefelgelbes geſchmackloſes in Waſſer unauflösliches Pulver von 6,120 ſpec. Gewicht. Durch Einwirkung der Sonnenſtrahlen oder durch heftiges Glühen färbt ſie ſich grün; zu Säuren hat ſie eine ſehr ſchwache Affinität, daher iſt ſie nur in Salzſäure und Flußſäure etwas auflöslich.

Mit Alkalien bildet ſie farbenloſe im Waſſer auflösliche Salze, von einem ſcharfen metalliſchen Geſchmacke.

Das wolframſaure Ammoniak kryſtalliſirt in luftbeſtändigen vierſeitigen Nadeln oder in kleinen Schuppen, und beſteht nach Berzelius aus 87,000 Proc. Wolframſäure, 6,338 Ammoniak und 6,662 Waſſer. In der Glühhitze wird es mit Zurücklaſſung der Wolframſäure zerſetzt.

Das wolframſaure Kali iſt nicht kryſtalliſirbar, es fällt beim Abdampfen der Auflöſung als weißes Pulver nieder, iſt an der Luft zerfließlich. Säuren ſchlagen aus der Auflöſung ein weißes ſauer reagirendes Pulver nieder, welches nach Berzelius ein ſaures wolframſaures Kali iſt.

Das wolframſaure Natron kryſtalliſirt in wenig geſchobenen Rhomboedern oder vierſeitigen Prismen iſt perlmutterartig glänzend, halbdurchſichtig, leicht ſchmelzbar. Das ſchmelzende Salz iſt fähig noch einen Antheil Wolframſäure aufzulöſen und damit ein ſaures Natronwolframat zu bilden, welches in Nadeln kryſtalliſirt und in der Glühhitze durch darüber geleitetes Waſſerſtoffgas eine kupferrothe Farbe annimmt.

Das wolframſaure Lithion iſt ebenfalls im Waſſer auflöslich, und kryſtalliſirt in ſchiefen rhomboidalen Prismen.

Die wolframſaure Magneſia löſt ſich gleichfalls im Waſſer und kryſtalliſirt in Schuppen.

Der wolframſaure Kalk (Tungſtein) kömmt natürlich in vierſeitigen Pyramiden kryſtalliſirt vor, hat ein ſpec. Gewicht von 6,070 iſt im Waſſer unauflöslich, in der Glühhitze unſchmelzbar und enthält nach Berzelius 19,400 Proc. Kalk und 80,417 Wolframſäure.

Die wolframſauren Erden und Metalloxyde ſind im Waſſer ebenfalls unauflöslich.

§. 241.

Molybdän, Waſſerblei (Mo = 598,525.)

Geſchichte und Vorkommen. Das Schwefelmolybdän war ſchon längſt unter dem Namen Waſſerblei bekannt, allein es wurde ſtets mit dem Graphite verwechſelt, bis endlich Scheele im J. 1778 zeigte, daß ſich mittelſt Salpeterſäure eine eigenthümliche Säure daraus darſtellen läßt, und Hielm 1782 ein neues Metall darin entdeckte.

Darſtellung. Wenn man das Schwefelmolybdän röſtet, ſo verflüchtiget ſich der Schwefel, und das Metall oxydirt ſich zur Molybdänſäure; oder wenn man es mit kochender Salpeterſäure behandelt, ſo verwandelt es ſich ebenfalls in

Molybdänſäure und Schwefelſäure, welche letztere durchs Auswaſchen mit Waſſer entfernt wird. Wird die Molybdänſäure oder das molybdänſaure Ammoniak im Kohlentiegel einer ſtarken Weißglühhitze ausgeſetzt, ſo erfolgt die Reduction des Metalls ziemlich leicht. Auch läßt ſich das Molybdän darſtellen, wenn man über weißglühende Molybdänſäure in einer Porzellänröhre trocknes Waſſerſtoffgas gehen läßt.

Eigenſchaften. Das im Kohlentiegel dargeſtellte Molybdän iſt ſilberweiß, ſtark metalliſch glänzend, von einem ſpec. Gewicht von 7,500, härter als Silber, wenig dehnbar, äuſſerſt ſchwer und unvollkommen ſchmelzbar. Das durch Waſſerſtoffgas reducirte Molybdän erſcheint als graues Pulver, welches unter dem Polirſtahle Metallglanz annimmt.

An der Luft verliert es bei gewöhnlicher Temperatur nur langſam ſeinen Glanz; allein beim Erhitzen wird es braun, dann blau und endlich weiß, indem es nach und nach in Oxydul, Oxyd, und Säure übergeht. Durch Salpeterſäure, durch ſchmelzenden Salpeter, und durch erhitztes Kalihydrat wird das Molybdän gleichfalls oxydirt. Auch conc. Schwefelſäure iſt in der Hitze im Stand unter Entwicklung von ſchwefelichter Säure das Molybdän zu oxydiren; allein verdünnte Schwefelſäure, Salzſäure, Phosphorſäure u. ſ. w. wirken kaum darauf ein. Unter verſchiedenen Umſtänden und durch verſchiedene Mittel oxydirt ſich das Molybdän bald mit ſchwarzer, bald mit brauner, bald mit purpurrother, bald mit violetter, bald mit olivengrüner, bald mit blauer und bald mit weißer Farbe; allein deſſen ungeachtet ſcheint es nur drei beſtimmte Oxydationsſtufen des Molybdäns zu geben, nämlich ein ſchwarzes Oxydul aus ein Äq. Mo + 1 Äq. O; ein braunes Oxyd aus 1 Äq. Mo + 2 Äq. O; und eine weiße Säure aus 1 Äq. Mo + 3 Äq. O. Das ſogenannte

grüne Oxyd und die blaue molybdänige Säure nach Bucholz ſcheinen nur Verbindungen zwiſchen Molybdänoxydul oder Oxyd und Molybdänſäure zu ſeyn.

Mit Chlor verbindet ſich das Molybdän wenigſtens in zwei verſchiedenen Verhältniſſen, nämlich a) zu rothem Chlorür und b) zu ſchwarzgrauem Chlorid. Das letztere bildet ſich, wenn man Molybdän im Chlorgas erhitzt, als dunkelrother Dampf, der ſich zu metalliſchglänzenden ſchwarzgrauen, dem Jod ähnlichen, Blättchen verdichtet. Wird dieſes Molybdänchlorid mit erhitztem Molybdän in Berührung geſetzt, ſo verbindet es ſich damit zu dunkelrothem Chlorür. Beide ſind im Waſſer auflöslich, und bilden ſich als Hydrate auch durch Auflöſung des Molybdänoxyduls und Oxyds in Salzſäure u. ſ. w.

Mit Jod (wahrſcheinlich auch mit Brom) und mit Fluor bildet das Molybdän analoge Verbindungen, welche man bisher blos durch Auflöſung des Molybdänoxyduls und Oxyds in Hydrojodſäure und Flußſäure dargeſtellt hat.

Mit Schwefel vereiniget ſich das Molybdän in drei verſchiedenen Verhältniſſen, nämlich a) zu Doppelſchwefel-Molybdän (Waſſerblei), welches in bleigrauen metalliſch glänzenden ſechsſeitigen Tafeln kryſtalliſirt natürlich vorkömmt, auch als ſchwarzes Pulver künſtlich dargeſtellt werden kann, durch ſtarkes Erhitzen der Molybdänſäure mit Schwefel. Das natürliche hat ein ſpec. Gew. von 4,400 bis 4,600; es läßt ſich durch Erhitzen in der Luft, und durch kochende Salpeterſäure leicht oxydiren und enthält nach den Analyſen von Bucholz, Brandes und Seybert 59,60 bis 60 Procent Molybdän und 40,40 bis 40 Schwefel, berechnet ſich alſo auf ein MoS^2.

b) Dreifaches Schwefelmolybdän bildet ſich durch Zerſetzung der Molybdänſäure mit Schwefelwaſſerſtoff, und erſcheint als ſchwarzbraunes Pulver, welches nach

Berzelius aus 50 Procent Mo und 50 S enthält und ein Mo S^3 iſt.

c) Vierfaches Schwefelmolybdän ſtellte Berzelius dar, indem er ſaures molybdänſaures Kali mit Schwefelwaſſerſtoff ſättigte, die trübe Flüſſigkeit in einer Retorte einige Stunden lang kochte, wobei ſich dieſe Schwefelverbindung als ein dunkelrother durchſcheinender voluminöſer Niederſchlag bildete, welcher beym Trocknen zu einer grauen metalliſch glänzenden körnigen Maſſe einſchrumpfte, und 55,8 bis 56,07 Proc. Schwefel enthielt, mithin ein Mo S^4 war. Dieſes vierfach geſchwefelte Molybdän, ſo wie auch das obenbemerkte dreifach geſchwefelte, verhält ſich wie eine Säure und geht mit den Alkalien, alkaliſchen Erden und Schwefellebern verſchiedene zum Theil kryſtalliſirbare, gelb, roth und braun gefärbte Verbindungen ein.

§. 242.

Molybdänoxydul ($\dot{M}o$ = 698,525).

Zerſetzt man Molybdänchlorür (ſalzſaures Molybdänoxydul) mit Ammoniak, ſo ſchlägt ſich das Oxydul als ſchwarzes Pulver nieder.

Berzelius brachte in eine Flaſche eine wäſſerige Auflöſung des Molybdänchlorids (ſalzſauren Molybdänoxyds) nebſt Queckſilber, und fügte nach und nach in kleinen Antheilen flüſſiges Kaliumamalgam hinzu. Die Löſung färbte ſich erſt grünlich, dann ſchwarz, und es fiel das Oxydul ebenfalls als ſchwarzes Pulver nieder. Aus der vom Queckſilber abgegoſſenen Flüſſigkeit konnte durch Ammoniak alles Molybdänoxydul gefällt werden. Das Kalium ſchien dabei durch Waſſerzerlegung zu wirken. Auch mittelſt Zink und Eiſen kann aus dem Molybdänchlorid das Molybdänoxydul niedergeſchlagen werden. Digerirt man

geſchmolzene oder ſublimirte Molybdänſäure längere Zeit mit Salzſäure und Zink, ſo verwandelt ſich die Molybdänſäure gleichfalls in Oxydul. Als Hydrat löſt es ſich leicht in Säuren auf und bildet damit dunkelgraue oder ſchwarze Salze, deren wäßrige Auflöſungen ſehr dunkel purpurfarben, faſt undurchſichtig ſind, und einen zuſammenziehenden Geſchmack beſitzen. Die reinen und kohlenſauren Alkalien fällen daraus das ſchwarze Molybdänoxydul-Hydrat; welches im Ueberſchuß von kohlenſaurem Ammoniak auflöslich iſt. Eiſenblauſaures Kali giebt damit einen dunkelbraunen Niederſchlag, welcher in einem Überſchuſſe des Fällungsmittels mit brauner Farbe wieder auflöslich iſt.

Nach Berzelius enthält das Molybdänoxydul 85,71 Proc. Molybdän und 14,29 Proc. Sauerſtoff.

§. 243.

Molybdänoxyd ($\ddot{M}o$ = 798,525).

Das Molybdänoxydul nimmt, wenn es an der Luft erhitzt wird, noch 1 Äq. O auf und verwandelt ſich in braunes Oxyd. Im Zuſtande eines Hydrats erhält man es durch Fällung des Molybdänchlorids (ſalzſ. Molybdänoxyds) durch Ammoniak. Nach Bucholz verwandelt ſich auch das molybdänſaure Ammoniak, durch heftiges Glühen in einem verſchloſſenen Tiegel, in Molybdänoxyd. Berzelius löſte geröſtetes Schwefelmolybdän in wäßrigem kohlenſauren Natron, dampfte die filtrirte Auflöſung zur Trockne ab, glühte das Salz, löſte es hierauf wieder in Waſſer, filtrirte und dampfte es neuerdings zur Trockne ein, mengte es mit der Hälfte ſeines Gewichts Salmiak, und glühte das Gemenge in einem bedeckten Tiegel bis aller Salmiak wieder verjagt war, und erhielt ſo ebenfalls Molybdänoxyd mit Kochſalz und und Molybdänſäure gemengt. Das Kochſalz wurde mit Waſſer und die Mo-

lybdänſäure mit kochender verdünnter Kalilauge ausge-zogen.

Im feuchten Zuſtande iſt das Molybdänoxyd braun-ſchwarz, im trocknen Zuſtande dunkelbraun, und im Son-nenlichte purpurfarbig glänzend. Berzelius erhielt es als kryſtalliniſche, metalliſchglänzende, dunkelkupferfarbige Schuppen von 5,606 ſpec. Gew. Es beſteht nach dieſem Chemiker aus 75 Proc. Molybdän, und 25 Sauerſtoff, mit-hin berechnet es ſich auf 1 Äq. Mo + 2 Äq. O. Bu-cholz hatte nur 73 Procent Metall darin gefunden. Als Hydrat iſt das Molybdänoxyd roſtbraun; in Waſſer etwas auflöslich; die wäßrige Auflöſung beſitzt eine gelbe Farbe, einen herben, etwas metalliſchen Geſchmack und röthet das Lackmus. Mit Säuren bildet es Salze, die gleichfalls her-be ſchmecken, im waſſerfreien Zuſtande faſt ſchwarz, im waſ-ſerhaltigen Zuſtande roth ſind, und braunrothe Auflöſun-gen bilden, welche beim Erwärmen Neigung beſitzen, Sauer-ſtoff aus der Luft anzuziehen und blau zu werden. Zink fällt aus dieſen ſauren Auflöſungen ſchwarzes Molybdän-oxydul-Hydrat. Mit Ammoniak geben die Molybdänoxyd-ſalze roſtbraune Niederſchläge. Kohlenſaures Kali und Na-tron geben einen ähnlichen Niederſchlag, der ſich jedoch in einem Überſchuſſe des Fällungsmittels wieder auflöſt. Ei-ſenblauſaures Kali giebt ebenfalls einen braunen im Über-ſchuſſe des Fällungsmittels auflöslichen Niederſchlag. Das ausgeglühte waſſerfreie Molybdänoxyd iſt in den meiſten Säuren unauflöslich; nur die conc. Schwefelſäure, ſo wie auch die Weinſteinſolution iſt in der Siedhitze fähig das waſſerfreie Molybdänoxyd aufzulöſen.

Übrigens laſſen ſich die Molybdänoxydſalze auch mit metalliſchem Molybdän unter Zuſatz von Salpeterſäure, oder aus einem Gemiſche von Molybdänſäure und metalli-ſchem Molybdän durch Auflöſung in Säuren darſtellen.

Wenn das Molybdänoxyd-Hydrat im feuchten Zuſtande an der Luft erwärmt wird, ſo nimmt es noch Sauerſtoff auf, und geht ins Grüne dann ins Blaue über. Dieſes blaue Oxyd iſt in Waſſer auflöslich, röthet das Lakmus und bildet mit Alkalien meiſtentheils blaue Verbindungen; daher wurde es von Bucholz molybdänichte Säure genannt. Allein es iſt wahrſcheinlicher, daß es nichts anderes als eine Verbindung von Molybdänſäure mit Molybdänoxyd darſtellt.

§. 244.

Molybdänſäure ($\dddot{Mo}$ = 898,525).

Dieſes iſt die höchſte Oxydationsſtufe des Molybdäns, welche ſich ſowohl aus dem Metalle als auch aus den niederen Oxydationsſtufen desſelben und aus dem Schwefelmolybdän entweder durch fortgeſetztes Erhitzen beim Zutritt des Sauerſtoffes, oder durch Behandlung mit kochender Salpeterſäure erzeugen läßt. Die Molybdänſäure kommt dabei als weißes Pulver zum Vorſchein, welches auf einem Filter geſammelt, gut mit Waſſer ausgewaſchen, und getrocknet wird. Sie beſteht

		nach Berzelius	Bucholz
aus 1 Äq.	Mo = 598,525	66,613	67 bis 68
3 „	O = 300,000	33,387	33 „ 32
	898,525	100,000	100 „ 100

Sie iſt locker, im Waſſer in ſiedend glänzende weiße Schuppen zertheilbar; ſie beſitzt einen ſcharfen metalliſchen Geſchmack und röthet das Lakmus. In der Glühhitze ſchmilzt ſie zu einer gelblich-weißen ſtrahligen Maſſe, und bei ſtärkerer Hitze ſublimirt ſie ſich in glänzenden, farbeloſen, durchſichtigen Blättchen oder Nadeln von 3,460 ſpec. Gew. (Bergman). Im Waſſer iſt ſie ſehr ſchwer auflöslich, denn nach Hatchett braucht ſie 960 Theile bei-

ßen Waſſers zur Auflöſung; nach Bucholz aber löſt ſie ſich ſchon in 500 kalten und in noch weniger heißen Waſſers.

In Säuren iſt die Molybdänſäure nur wenig auflöslich; am beſten löſt ſie ſich noch in einer kochenden Weinſteinſolution. Wird in eine ſolche Auflöſung ein Zinnſtab geſtellt, ſo wird ſie zuerſt blau, dann grün, und endlich ſchlägt ſich ſchwarzes Molybdänoxydul nieder. Schwefelwaſſerſtoff und die Schwefelleber-Auflöſungen in geringer Menge einer ſauren Solution der Molybdänſäure zugeſetzt, färben ſie ebenfalls blau, und geben in größerer Menge angewendet einen ſchwarzen Niederſchlag. Bei Anwendung von Schwefelammonium iſt dieſer Niederſchlag röthlichbraun, indem derſelbe nach Berzelius ein Gemenge von Doppel-Schwefelmolybdän und Schwefel darſtellt. Eiſenblauſaures Kali erzeugt einen rothbraunen, bei Überſchuß des Fällungsmittels auch in Ammoniak auflöslichen Niederſchlag. Galläpfeltinctur giebt nach Smithſon einen grünen Präcipitat.

Mit Alkalien bildet die Molybdänſäure auflösliche Salze, welche ungefärbt oder gelb erſcheinen, einen ſcharfen metalliſchen Geſchmack beſitzen, durch Zinnchlorür blau, und durch Gallustinctur rothgelb gefällt werden; und im trocknen Zuſtande mit Salmiak gemengt und erhitzt, eine gelbe Farbe annehmen, indem ſich Molybdänoxyd erzeugt.

Das molybdänſaure Ammoniak kryſtalliſirt in rechtwinklichen vierſeitigen Prismen, welche ſich büſchelförmig vereinigen, iſt in 2 bis 3 Theilen auflöslich und enthält nach Brandes 75 bis 80 Proc. Molybdänſäure auf 25 bis 20 Ammoniak. In einer Retorte geglüht, giebt es Waſſer, Stickſtoff, und Ammoniak von ſich, und hinterläßt braunes Molybdänoxyd; beim Zutritt der Luft hinterläßt es aber Molybdänſäure. Ein ſaures molybdänſaures Ammoniak bildet ſich durchs Abdampfen des

einfachen Salzes, indem ſich dabei ein Antheil des Ammoniaks verflüchtiget, es bildet anſehnliche weiße glänzende Kryſtalle.

Sättiget man die Auflöſung des molybdänſauren Ammoniaks mit Schwefelwaſſerſtoff, oder löſt man Molybdänſäure in Schwefelammonium auf, und verjagt durchs Abdampfen das freigewordene Ammoniak, ſo erhält man auf Zuſatz von Alkohol zinnoberrothe ſchuppige Kryſtalle oder einen zinnoberrothen pulverigen Niederſchlag, welcher an der Luft dunkelbraun wird, und in Waſſer auflöslich iſt. Die wäßerige Auflöſung verliert beim Abdampfen Schwefelammonium und trocknet zu einer ſchwarzgrauen glänzenden in Waſſer auflöslichen Maſſe ein (Berzelius). Dieſe Erſcheinungen rühren unſtreitig daher, daß ſich dabei Schwefelmolybdän bildet, welches mit den Alkalien und Schwefellebern eigene Verbindungen bildet, welche Berzelius Schwefelſalze nennt.

Das molybdänſaure Kali kryſtalliſirt in luftbeſtändigen glänzenden Spießen und Tafeln, und iſt ſchmelzbar. Durch Zuſatz einer angemeſſenen Menge irgend einer Säure wird es in ein ſaures kryſtalliſirbares Kalimolybdat verwandelt.

Das molybdänſaure Natron kryſtalliſirt in anſehnlichen an der Luft verwitternden leicht ſchmelzbaren Kryſtallen, welche nach Brandes 70,37 Molybdänſäure auf 29,63 Natron enthalten.

Die molybdänſaure Magneſia iſt ebenfalls im Waſſer auflöslich, und kryſtalliſirt in weißen luftbeſtändigen zu blumenkohlähnlichen Maſſen vereinigten Prismen, welche nach Brandes auf 54,5 Proc. Molybdänſäure 15,5 Magneſia und 30,0 Waſſer enthalten. Im waſſerfreien Zuſtande beſteht dieſes Salz aus 77,83 Proc. Molybdänſäure und 22,15 Magneſia.

Der molybdänſaure Kalk, Baryt und Strontian ſind weiß, in Waſſer unauflöslich, und laſſen ſich durch Fällung des molybdänſauren Kali mit dem Nitrat oder Acetat ꝛc. der alkaliſchen Erden darſtellen.

Auf eine ähnliche Weiſe verhalten ſich die übrigen Erden und die Metalloxyde.

§. 245.

Chrom, Chromium (Cr = 351,819).

Geſchichte und Vorkommen. Vauquelin entdeckte im Jahr 1797, daß im ſybiriſchen rothen Bleiſpathe das Bleioxyd an eine beſondere Säure gebunden ſey, welche ſich zu Metall reduciren läßt. Da dieſes Metall durch die Eigenſchaft im oxydirten Zuſtande lebhaft gefärbte Verbindungen zu bilden, ausgezeichnet iſt, ſo wurde ihm der Name Chrom ertheilt. Bald darauf entdeckte Vauquelin das Chrom auch im Chromeiſenſtein, und durch Richter und andere Chemiker überzeugte man ſich, daß das Chrom auch in verſchiedenen erdigen Mineralien, z. B. im Serpentin, Smaragd, Spinell, Strahlſtein u. ſ. w. als grün- und gelbfärbender Beſtandtheil vorhanden iſt.

Darſtellung. Am vortheilhafteſten läßt ſich das Chrom aus dem Chromeiſenſteine, welcher aus Eiſen- und Chromoxydul beſteht, auf folgende Weiſe darſtellen: Das fein zerriebene Mineral wird mit ſeinem gleichen Gewichte Salpeter genau gemengt, und in einem bedeckten Tiegel einer lange anhaltenden Glühhitze ausgeſetzt, wodurch chromſaures Kali nebſt Eiſenoxyd gebildet wird. Die Maſſe wird mit kochendem Waſſer ausgelaugt, um das chromſaure Kali aufzulöſen *), die Auflöſung mit Salpeterſäure neutrali-

*) Bleibt ein Theil des Chromeiſenſteins unzerſetzt zurück, ſo kann man dieſen Rückſtand neuerdings auf Chromſäure benützen, in-

ſirt, filtrirt und zur Kryſtalliſation abgedampft, um die verunreinigenden Subſtanzen zu entfernen. Die Kryſtalle des chromſauern Kali werden hierauf wieder in Waſſer aufgelöſt und mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul zerſetzt, indem dabei chromſaures Queckſilber niederfällt. Dieſes wäſcht man gut mit Waſſer aus, trocknet es, und glüht es in einer irdenen oder gläſernen Retorte aus, um das Queckſilber und einen Antheil des Sauerſtoffes fortzutreiben. Im Rückſtande bleibt grünes Chromoxydul. Dieſes mengt man mit dem fünften Theile ſeines Gewichts Kienruß, oder Zuckerkohle und etwas Oel, und ſetzt es im Kohlentiegel der ſtärkſten Weißglühhitze aus.

Eigenſchaften. Das Chrom iſt weißgrau, wenig glänzend, von kleinkörnigem Bruche ſehr ſpröde und höchſt ſchwer ſchmelzbar, ſo daß es kaum möglich iſt, es in eine Maſſe zuſammen zu ſchmelzen; ſein ſpec. Gewicht iſt nach Vauquelin 6,900. An der Luft erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur und ſelbſt durch Einwirkung des Waſſers keine Veränderung, allein beim Erhitzen läuft es an und verwandelt ſich nach und nach in grünes Oxydul. Von Säuren wird es nur wenig angegriffen, und ſelbſt Salpeterſäure und Königswaſſer wirken nur langſam darauf ein und verwandeln es zuerſt in grünes Oxydul und endlich in braunes Oxyd. Allein durch Einwirkung glühender Alkalien zieht das Chrom ſehr begierig Sauerſtoff aus der Luft oder aus der Salpeterſäure an, um chromſaure Salze zubilden. So ſchwierig ſich dieſes Metall durch Einwirkung der Luft, des Waſſers und der Säuren oxydirt,

---

dem man denſelben mit Salzſäure behandelt, um die erdigen Antheile aufzulöſen, und den unaufgelöſten Chromeiſenſtein wieder mit der Hälfte ſeines Gewichts Salpeter mengt, und eine Stunde lang glüht.

ſo ſchwer iſt es auch, daſſelbe, wenn es einmal oxydirt iſt, wieder vom Sauerſtoffe zu trennen.

Gegenwärtig kennen wir drey Oxydationsſtufen des Chroms; nämlich

a) ein **grünes Oxydul** aus 2 Äq. Cr + 3 O.

b) ein **braunes Oxyd**, aus 1 Äq. Cr + 2 Äq. O; und endlich

c) eine **rothe Säure** aus 1 Äq. Cr + 3 Äq. O.

Das braune Oxyd läßt ſich übrigens auch als eine Verbindung von 1 Äq. Chromoxydul mit 1 Äq. Chromſäure denken.

Mit **Chlor** verbindet ſich das Chrom ebenfalls wenigſtens in zwei Verhältniſſen. Ein in ſtöchiometriſcher Hinſicht dem Oxydul entſprechendes **Chlorür** des **Chroms** (ſalzſaures Chromoxydul) erhält man durch Auflöſen des Chromoxyduls in Salzſäure und Abdampfen bis zur Trockne. Bei verſtärkter Hitze entwickelt ſich etwas Salzſäure, und endlich ſublimirt ſich das Chromchlorür in glänzenden pfirſigblüthrothen Schuppen. Übrigens läßt ſich das Chromchlorür auch dadurch erhalten, daß man Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Chromoxydul und Kohle leitet; oder Schwefelchrom in Chlorgas erhitzt. Dieſes Chlorür beſteht aus 2 Äq. Chrom und 3 Äq. Chlor. In Waſſer iſt es zu einer dunkelgrünen Flüſſigkeit auflöslich, welche beim Abdampfen ein grünes Hydrat (ſalzſaures Chromoxydul) hinterläßt. Beim Glühen an der Luft zerſetzt ſich dieſes Hydrat wenigſtens zum Theil in Chromoxydul und Salzſäure.

Ein in ſtöchiometriſcher Hinſicht der Chromſäure entſprechendes **Chromchlorid** bildet ſich, wenn man chromſaures Bleioxyd mit Kochſalz und conc. Schwefelſäure zuſammen erhitzt, und das erzeugte Chromchlorid dampfförmig durch eine erkältete Röhre leitet, worin es ſich zu ei-

ner blutrothen Flüſſigkeit verdichtet, welche ſpecifiſch ſchwerer als Waſſer und ſehr flüchtig iſt, indem es einen rothen Dampf bildet. Dieſes Chlorid läßt ſich auch aus doppelchromſaurem Kali, Kochſalz und conc. Schwefelſäure entwickeln, wenn man die beiden Salze zuerſt zuſammenſchmilzt, und dann die Maſſe mit conc. Schwefelſäure zuſammen erhitzt. Es beſteht nach Dumas aus 28,34 Proc. Chrom und 70,60 Chlor, mithin iſt es ein $Cr\ Cl^3$. Im Waſſer löſt es ſich zu einer braunen Flüſſigkeit. Mit Phosphor zerſetzt es ſich mit Heftigkeit und unter Feuerentwicklung; auch Schwefel und andere brennbare Körper wirken zerſetzend ein.

Die Verbindungen des Chroms mit Brom und Jod ſind noch nicht unterſucht.

Mit Fluor ſcheint ſich das Chrom gleichfalls in zwei verſchiedenen Verhältniſſen verbinden zu können, nämlich a) zu einem Chromfluorür, welches bisher nur als Hydrat (flußſaures Chromoxydul) bekannt iſt, und durchs Auflöſen des Chroms oder Chromoxydulhydrats in Flußſäure und durchs Abdampfen bis zur Trockne erhalten wird. Es iſt kryſtalliniſch, grün, und im Waſſer auflöslich. b) Ein Chromfluorid läßt ſich nach Unverdorben auf ähnliche Weiſe darſtellen, wie das Chromchlorid; wenn man nämlich einen Theil chromſaures Bleioxyd mit 1 Thl. Flußſpath innig mengt, in eine bleierne Tubulatretorte bringt, mit 3 Theilen rauchender Schwefelſäure übergießt, und mäßig erhitzt. Es erhebt ſich das Chromfluorid als rother höchſt ätzender Dampf, welcher ſich in einer erkälteten bleiernen Vorlage zu einer gelblichrothen Flüſſigkeit condenſiren läßt. Durch Waſſer wird dieſe Verbindung unter Wärme-Entwicklung in Flußſäure und Chromſäure zerſetzt, daher bietet das Chromfluorid ein gutes Mittel dar, um reine Chromſäure darzuſtellen.

Mit Phosphor verbindet ſich das Chrom zu einer hellgrauen wenig glänzenden Maſſe, wenn man das phosphorſaure Chromoxydul in einem Kohlentiegel reducirt.

Mit Schwefel läßt ſich das Chrom verbinden, wenn man entweder über glühendes Chromoxydul in einer Porzellänröhre Schwefelkohlenſtoff leitet (Heinr. Roſe); oder ein Gemenge von Chromoxydul-Hydrat und Schwefel im luftleeren Raume erhitzt (Berzelius); oder auch aus Chromchlorür durchs Glühen mit Schwefel in einer Retorte. Das Schwefelchrom ſtellt ein dunkelgraues dem zerriebenen Graphit ähnliches Pulver dar, und ſcheint aus 2 Äq. Chrom und 3 Äq. Schwefel zu beſtehen. Ohne Zweifel läßt ſich aus Chromchlorid durchs Glühen mit einer angemeſſenen Menge Schwefel auch ein dreifach geſchwefeltes Chrom ($Cr\,S^3$) darſtellen.

§. 246.

Chromoxydul, Chromgrün ($\underline{\ddot{Cr}}$ = 1003,638.)

Es iſt bereits (§. 245) bemerkt worden, daß ſich das Chromoxydul durchs Glühen des chromſauren Queckſilberoxyduls darſtellen läßt. Es giebt noch verſchiedene andere Methoden daſſelbe zu erhalten, wovon folgende die bekannteſten ſind. Man verſetzt das chromſaure Kali mit Schwefelſäure und läßt einen Strom Schwefelwaſſerſtoffgas hineingehen, wodurch die Chromſäure in Chromoxydul verwandelt wird, welches in der freien Schwefelſäure aufgelöſt bleibt. Wird dann die Säure mit Kali oder Ammoniak genau neutraliſirt, ſo ſchlägt ſich das Chromoxydul nieder; man wäſcht es und glüht es aus (Vauquelin). — Wird das chromſaure Kali durchs Kochen mit Kochſalz und Schwefelſäure in ſchwefelſaures Kali und Chromchlorür verwandelt, die Flüſſigkeit zur Trockne abgedampft, und wieder in Waſſer aufgelöſt, ſo kann man

daraus mittelſt Kali oder Ammoniak ebenfalls Chromoxydul fällen (Naſſe). — Wenn man das chromſaure Kali in einem verſchloſſenen Tiegel mit ſeinem gleichen Gewichte Schwefel glüht, dann die Maſſe mit Waſſer auswäſcht, ſo löſt ſich Schwefelkalium auf und Chromoxydul bleibt im Rückſtande; enthält es etwas Schwefel, ſo kann dieſer durchs Ausglühen verflüchtiget werden (Laſſaigne). — Das ſaure chromſaure Kali mit ungefähr ſeinem gleichen Gewichte Salmiak und etwas kohlenſaurem Kali gemengt, und in einem bedeckten Tiegel geglüht, bis aller Salmiak verdampft iſt, hinterläßt ebenfalls Chromoxydul, welches man nach dem Erkalten nur mit Waſſer auszuwaſchen braucht. — Wird das chromſaure Kali in einem Kohlentiegel oder mit Kienruß gemengt, geglüht, ſo verwandelt es ſich in eine Verbindung des Kali mit Chromoxydul, welche ſich im kalten Waſſer auflöſt. Erhitzt man aber die Auflöſung bis zum Kochen, ſo ſcheidet ſich das Chromoxydul als Hydrat unauflöslich aus; es wird mit heißem Waſſer ausgewaſchen und geglüht. Es iſt aber kaum möglich nach dieſer von Berthier angegebenen Methode alles Chrom zu fällen, denn es bleibt gewöhnlich noch ein Theil deſſelben, als chlorſaures Kali in der Flüſſigkeit aufgelöſt. — Aus chromſaurem Blei läßt ſich durchs Kochen mit Salzſäure und Alkohol Bleichlorid und Chromchlorür erzeugen, wovon ſich das letztere in der Flüſſigkeit auflöſt, und durch Ammoniak auf die bereits erwähnte Weiſe zerlegen läßt. — Wird chromſaures Bleioxyd in einem Kohlentiegel geglüht, ſo reducirt ſich das Blei zu Metall und die Chromſäure zu Oxydul, durch Schlämen und Sieben laſſen ſich beide von einander abſondern, auch kann man das Blei in verdünnter Salpeterſäure auflöſen (Berthier).

Das Chromoxydul erſcheint als dunkelgrünes Pulver, welches beim Erhitzen bräunlich wird, und durch ſtarkes Glühen eine hellgrüne Farbe annimmt. Es iſt bei

gewöhnlichem Glühfeuer unſchmelzbar; nach Clarke ſchmilzt es vor dem Knallgasgebläs ohne ſich zu reduciren. Wegen ſeiner Schönheit und Unveränderlichkeit wird es als grüne Farbe ſowohl in der Öl- als auch Porzellänmalerei gebraucht. In Waſſer iſt es unauflöslich; wird es aber aus einer ſauern Auflöſung z. B. aus Chromchlorür mit Ammoniak gefällt, ſo erhält man es als bläulichgraugrünes Hydrat, welches durchs Glühen ſein Waſſer leicht verliert und grün wird. Das Chromoxydulhydrat iſt in ätzenden Alkalien in der Kälte etwas auflöslich, allein in der Siedhitze wird es daraus niedergeſchlagen.

Mit Säuren bildet das Chromoxydul-Hydrat grüne und blaue meiſtens in Waſſer auflösliche Salze. Das ausgeglühte Chromoxydul löſt ſich jedoch ſehr ſchwierig in Säuren auf. Die Chromoxydulſalze geben ſowohl mit ätzenden als auch mit kohlenſauren Alkalien, ſo wie auch mit Schwefel-Ammonium und eiſenblauſaurem Kali grüne Niederſchläge, welche ſich in einem Überſchuſſe von Alkali in der Kälte leicht mit grüner Farbe auflöſen. Galläpfeltinctur giebt einen braunen Niederſchlag, Schwefelwaſſerſtoff und electropoſitive Metalle z. B. Zink und Eiſen, bewirken keine Veränderung. Zu den auflöslichen Chromoxydulſalzen gehört das Nitrat, Sulfat, Oxalat, Tartarat und Acetat; zu den unauflöslichen das Carbonat, Phosphat und Arſeniat; dieſe letztern ſind jedoch in freier Säure ebenfalls auflöslich. Übrigens beſteht das Chromoxydul aus 70,24 Proc. Chrom und 29,76 Sauerſtoff.

§. 247.

Chromoxyd, chromſaures Chromoxydul.

($\breve{C}r$ = 551,819).

Erhitzt man ein Gemenge von Chromoxydul-Hydrat und Chromſäure bis zur Trockne, oder ſalpeterſaures Chrom-

oxydul bis zur gänzlichen Zerſetzung der Salpeterſäure ſo bleibt ein dunkelbraunes etwas glänzendes Pulver zurück, welches man gewöhnlich für eine eigene Oxydationsſtufe des Chroms hält; allein Hr. Maus hat gezeigt, daß daſſelbe auch durch Fällung des neutralen chromſauren Kali mit einer Auflöſung von Chromchlorür erhalten werden kann. mithin höchſt wahrſcheinlich nichts anders iſt, als ein chromſaures Chromoxydul, welches in einem Überſchuſſe von Chromſäure, ſo wie auch in andern Säuren auflöslich iſt. In ſtarker Glühhitze verwandelt es ſich in Chrom oxydul.

§. 248.

Chromſäure ($\dddot{C}r$=651,819).

Wird das Chromoxydul oder Oxyd mit Salpeter, oder beim Zutritt der Luft auch nur mit Kali längere Zeit nicht geglüht, ſo verwandelt es ſich in chromſaures Kali, worauf ſich die Zerlegung des Chromeiſenſteins (§. 245.) gründet. Auch aus chromſaurem Bleioxyd läßt ſich durch anhaltendes Kochen mit einer hinreichenden Menge kohlenſauren Kali chromſaures Kali darſtellen. Wenn man das chromſaure Kali mit Salpeterſäure genau neutraliſirt, und durch Kryſtalliſation reiniget, dann in Waſſer auflöſt und die Auflöſung mit Barymchlorid oder Barytwaſſer fällt, ſo erhält man einen Niederſchlag von chromſaurem Baryt, welcher mit verdünnter Schwefelſäure zerlegt werden kann, indem die in Waſſer auflösliche Chromſäure vom ſchwefelſauren Baryt leicht abzuſcheiden iſt; allein deſſen ungeachtet iſt es auf dieſem Wege kaum möglich, alle Chromſäure vom Baryt oder alle Schwefelſäure völlig abzuſcheiden; daher iſt folgende von Hrn. Unverdorben ausgemittelte Methode zur Darſtellung einer reinen Chromſäure vorzuziehen. Ein Theil chromſaures Bleioxyd wird mit 1 Theil Flußſpath genau gemengt, in einem Deſtillirappa-

rate aus Platin oder Blei mit 3 Theilen rauchender Schwefelſäure übergoſſen und mäßig erhitzt. Es entwickelt ſich Chromfluorid als rother Dampf, welcher in ein Platingefäß geleitet wird, worin ſich etwas Waſſer befindet. Dadurch wird das Fluorid mittelſt Waſſerzerſetzung in Flußſäure und Chromſäure verwandelt, durch Abdampfung der rothen Flüſſigkeit wird die Flußſäure verflüchtiget und die Chromſäure bleibt zurück. Um ſicher zu ſeyn, daß ſich keine Flußſäure mehr dabei befinde, darf man nur etwas Quarzpulver dazu bringen, die Chromſäure noch einmal mit etwas Waſſer befeuchten und neuerdings abdampfen, um alles Fluor als Fluorſiliciumgas zu verflüchtigen, was aber überflüſſig ſeyn dürfte.

So dargeſtellt erſcheint die Chromſäure als eine dunkelrothe Maſſe. Löſt man ſie in wenig heißem Waſſer, ſo kann man ſie durch langſames Verdunſten auch in hellrothen Kryſtallen erhalten. Wird der Chromfluoriddampf nicht in Waſſer, ſondern in feuchte kalte Luft, z. B. in einen mit feuchtem Druckpapier bedeckten Platintiegel geleitet, ſo ſammelt ſich die Chromſäure im Tiegel und am Papier in ſehr zarten und lockern ſcharlachrothen Kryſtallen. In der Hitze ſchmilzt die Chromſäure zu einer ſchönen rothbraunen Flüſſigkeit, welche beim Erkalten wieder zu einer undurchſichtigen rothen Maſſe erſtarrt. Sie beſitzt keinen Geruch, ihr Geſchmack iſt anfangs ſehr ſauer, dann herbe. Auf der Haut macht ſie einen gelben Fleck, der ſich nicht durch Waſſer, wohl aber durch Alkalien entfernen läßt. Nach Berzelius beſteht ſie aus 54,13 Proc. Chrom und 45,87 Sauerſtoff oder aus $\dddot{Cr}$. In Waſſer iſt ſie äuſſerſt leicht auflöslich, ja ſie zerfließt ſogar an der Luft zu einer braunen dicklichen Flüſſigkeit, die bei größerer Verdünnung citronengelb erſcheint. Auch im Alkohol und Äther, ſo wie auch in Säuren, iſt die Chromſäure auflöslich; mit den letztern geht ſie ziemlich feſte Verbindungen ein, ſo

daß es nicht möglich iſt aus der ſalpeterſauren oder ſalzſauren Auflöſung durch bloßes Abdampfen die Salpeterſäure wieder vollſtändig zu trennen.

Mit den Alkalien bildet die Chromſäure ſowohl einfache als auch ſaure in Waſſer leicht aufloͤsliche kryſtalliſirbare Salze.

Das einfache chromſaure Ammoniak kryſtalliſirt in gelben Nadeln, die einen ſtechend ſalzigen Geſchmack und alkaliſche Reaction haben. In der Hitze verflüchtiget ſich das Ammoniak, und die Chromſäure reducirt ſich wenigſtens zum Theil in grünes Oxydul.

Das doppelchromſaure Ammoniak kryſtalliſirt in orangerothen Blättchen, welche ſauer reagiren und luftbeſtändig ſind.

Das einfache chromſaure Kali kryſtalliſirt in citronengelben rhomb. Prismen, welche ſich beim Erhitzen morgenroth färben, und in der Glühhitze ſchmelzen, übrigens luftbeſtändig, von einem kühlend bittern anhaltendem Geſchmack und alkaliſcher Reaction ſind; bei mittlerer Temperatur brauchen ſie 17 bis 18 Theile Waſſer zur Auflöſung, vom ſiedenden Waſſer aber nur 2 Theile.

Dieſes Salz iſt im Stande einer ſehr großen Menge Waſſer eine gelbe Farbe zu ertheilen. Im Alkohol iſt es unauflöslich. Nach Taſſert und Thomſon beſteht es aus 48 Procent Kali und 52 Chromſäure. Sättiget man nach der Zerlegung des Chromeiſenſteins mittelſt Salpeter das überſchüſſige Kali mit Schwefelſäure, ſo kryſtalliſirt beim Abdampfen ein Doppelſalz in ſchönen gelben Prismen, welche von Fabrikanten bisweilen für reines chromſaures Kali verkauft werden; allein ſie enthalten 56,7 Procent ſchwefelſaures Kali, und ſind leicht zu erkennen, indem eine Auflöſung dieſes Doppelſalzes mit Baryt einen Niederſchlag giebt, der ſich nur zum Theil in Salpeterſäure auflöſen läßt.

Das *Doppelchromſaure Kali* läßt ſich aus dem einfachen darſtellen, wenn man demſelben durch Salpeterſäure einen Antheil Kali entzieht. Es kryſtalliſirt in anſehnlichen vierſeitigen Tafeln oder Prismen von 1,980 ſpec. Gewicht, iſt luftbeſtändig, hat einen kühlend bittern metalliſchen Geſchmack, reagirt ſauer, ſchmilzt beim Erhitzen leichter als das einfache Chromat, und fodert bei mittlerer Temperatur ungefähr 18 und in der Siedhitze 10 Theile Waſſer zur Auflöſung. Es beſteht nach *Grouvelle* und *Thomſon* aus 31,154 bis 31,579 Proc. Kali und 68,846 bis 68,421 Chromſäure; nach *Taſſert* aber aus 32,6 $\dot{\text{K}}\text{l}$ + 67,4 $\dddot{\text{C}}\text{r}$.

Das *einfache chromſaure Natron* kryſtalliſirt in durchſichtigen citronengelben ſechsſeitigen Tafeln, die alkaliſch reagiren, in Waſſer leicht auflöslich ſind, und im Übrigen ſich wie chromſaures Kali verhalten.

Das *doppelchromſaure Natron* kryſtalliſirt in hyacinthrothen dünnen ſechsſeitigen Prismen, die in Waſſer noch leichter auflöslich ſind, als das einfache Chromat.

Das *chromſaure Lithion* kryſtalliſirt in pomeranzengelben ſchiefen rhom. Prismen, die ebenfalls leicht auflöslich ſind.

Auch die Chromate der alkaliſchen Erden ſind, wenigſtens bei überſchüſſiger Säure in Waſſer auflöslich.

Der *einfache chromſaure Baryt* fällt indeſſen als hellgelbes, in Waſſer nur wenig auflösliches Pulver nieder, wenn man einfaches chromſaures Kali mit ſalpeterſaurem Baryt oder mit Barytwaſſer miſcht. Dieſes Barytchromat beſteht nach *Vauquelin* aus 57,75 Proc. $\dot{\text{B}}\text{a}$ + 42,25 $\dddot{\text{C}}\text{r}$; nach *Berzelius* aber aus 59,85 $\dot{\text{B}}\text{a}$ + 40,15 $\dddot{\text{C}}\text{r}$. In freier Salpeterſäure, Salzſäure, Chromſäure iſt daſſelbe auflöslich.

Der *chromſaure Strontian* läßt ſich eben ſo darſtellen, wie das Barytchromat. Auch der ſalzſaure Kalk

fällt aus dem einfachen Kalichromat einen gelben chromſauren Kalk, welcher aber in Waſſer ziemlich leicht auflöslich iſt, und mittelſt Kalkwaſſer nicht gefällt werden kann.

Die chromſaure Magneſia iſt in Waſſer auflöslich und kryſtalliſirt in anſehnlichen durchſichtigen pomeranzengelben ſechsſeitigen Prismen.

Die meiſten Metalloxyde geben mit Chromſäure einfache, in Waſſer unauflösliche, in freier Säure auflösliche Salze, wenn man ein einfaches auflösliches Metallſalz mit chromſaurem Kali vermiſcht.

Antimon-, Tellur-, Wismuth-, Zink- und Bleichromat ſind gelb, das Nickelchromat iſt grünlichgelb, das Kupferchromat iſt gelblichbraun, das Queckſilberoxydulchromat ſcharlachroth, und das Silberchromat purpurroth. Nur das Mangan- Eiſen- und Queckſilberoxyd-Chromat ſind in Waſſer auflöslich.

Electronegative, leichtdesoxidirbare, ſpröde Metalle.

§. 249.

Osmium (Os = 1244,21).

Geſchichte und Vorkommen. Wenn das Platinerz mit kochendem Königswaſſer aufgelöſt wird, bleibt ein ſchwarzes Pulver im Rückſtande, welches früher nicht weiter beachtet wurde. Collet-Descostills beobachtete indeſſen i. J. 1803 bei Bearbeitung des Platinerzes aus Peru, daß ſich in der Glühhitze beim Zutritt der atmoſphäriſchen Luft eine blaue Subſtanz daraus ſublimirt.

Tennant unterſuchte 1804 den in Königswaſſer unauflöslichen Rückſtand des Amerikaniſchen Platinerzes, und entdeckte darin zwei neue Metalle, wovon er das eine Iridium und das andere Osmium nannte. Berzelius fand 1828 dieſe beiden Metalle auch in dem Ruſſiſchen Platinerze von Ural, und ſtellte darüber viele ſehr lehrreiche Verſuche an. Er zeigte, daß das Osmium im Platinerze aus Columbien ungefähr 1,02 und in jenem vom Ural ebenfalls 1 bis 2 Procent betrage. Da dieſes Metall zu den elektronegativſten und leichtoxydirbaren gehört, ſo wollen wir es getrennt von den übrigen Metallen des Platinerzes hier abhandeln.

Darſtellung. Die nach der Auflöſung des Platins im Königwaſſer zurückbleibenden dunkeln ſehr harten Körner beſtehen größtentheils aus einer Verbindung von Osmium mit Iridium. Dieſe natürliche Legierung, welche von Sauerſtoff und Chlor nicht merklich angegriffen wird, muß in einem Stahlmörſer zu Pulver zerrieben werden, und dann behandelt man dieſes zuerſt mit Salzſäure um das Eiſen daraus zu entfernen, mengt es hierauf mit ſeinem gleichen Gewichte waſſerfreien Salpeter, bringt das Gemenge in eine porzellänene Retorte, welche mit einer tubulirten gläſernen Vorlage verſehen wird. Dieſe ver-

bindet man mittelſt einer Röhre mit einer Flaſche, worin Ammoniak-Liquor enthalten iſt, um alles bei der Operation ſich entwickelnde Osmiumoxyd (Osmiumſäure) aufzufangen und zu binden. Dann erhitzt man die Retorte nach und nach bis zum Weißglühen und unterhält das Feuer ſo lange, bis keine Gasblaſen mehr in das Ammoniak übergehen. Die in der Retorte rückſtändige Salzmaſſe, welche Iridiumoxyd und Osmiumſäure an Kali gebunden enthält, wird in kaltem Waſſer aufgelöſt, und in einer Flaſche mit eingeriebenem Stöpſel mit Königswaſſer, welches Salpeterſäure im Überſchuſſe enthält, um damit das Kali zu ſättigen, vermiſcht, wobei ſich ein ſtarker Geruch nach Osmiumſäure entwickelt. Dieſe Miſchung unterwirft man aus einer Retorte der Deſtillation, wobei die Vorlage gut abgekühlt und die Fugen wohl verklebt ſeyn müſſen, um keinen Verlurſt an der ſehr flüchtigen Osmiumſäure zu erleiden, welche als wäßerige Auflöſung in die Vorlage übergeht. Bei ſehr verſtärkter Hitze deſtillirt zuletzt auch Iridiumchlorid. Auf gleiche Weiſe behandelt man auch den in Waſſer unauflöslichen Salzrückſtand von der Zerſetzung des Erzes mittelſt Salpeter, es läßt ſich nämlich daraus mittelſt Königswaſſer durch Deſtillation ebenfalls Osmiumſäure und Iridiumchlorid entwickeln. In der Retorte bleibt das Iridium, meiſtens noch mit etwas Osmium verbunden. Um dieſes letztere gänzlich zu trennen, reducirt Berzelius den Rückſtand durch Waſſerſtoffgas, erhitzt dann das Metall zum Glühen und läßt Sauerſtoffgas darüber gehen, wobei ſich das Osmium oxydirt, und verflüchtiget, um es daher nicht zu verlieren, muß man den Apparat ſo einrichten, daß das Gas durch Ammoniakliquor geleitet wird, wovon die Osmiumſäure abſorbirt wird.

Die ſämmtliche Auflöſung der Osmiumſäure verſetzt man mit ſo viel Salzſäure, daß dieſe etwas im Überſchuſſe

vorhanden iſt, und ſtellt einen reinen Zinkſtab hinein, worauf ſich das Osmium metalliſch niederſchlägt (Vauquelin). Berzelius bewirkt die Reduction mittelſt Queckſilber, wodurch ein Osmiumamalgam entſteht, welches in einer Retorte zum Glühen erhitzt wird, um das Queckſilber durch Deſtillation zu entfernen.

Eigenſchaften. So dargeſtellt, erſcheint das Osmium als ſchwarzes Pulver, welches unter dem Polierſtahle ſchwachen Metallglanz annimmt, ein ſpec. G. v. 10,000 beſitzt, und in ſtarker Glühhitze unſchmelzbar und fix iſt, obgleich es mit dem Maximum von Sauerſtoff verbunden leicht verflüchtiget werden kann.

Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet es an der Luft keine Veränderung; allein bei erhöhter Temperatur oxydirt es ſich ſehr leicht, ja es entzündet ſich ſogar und verflüchtiget ſich als blauer Dampf. Auch in ſtarker Salpeterſäure oxydirt ſich das Osmium, und verflüchtiget ſich in der Siedehitze. Hat aber das Metall durchs Zuſammendrücken einigen Zuſammenhang erlangt, ſo oxydirt es ſich weniger leicht als in Pulverform. Nach Berzelius verbindet es ſich wenigſtens in drei Verhältniſſen mit Sauerſtoff, nämlich:

a) 1 Äq. Os + 1 Äq. O zu Osmiumoxydul; es bildet ſich als dunkelgrünes, faſt ſchwarzes Hydrat, wenn eine Miſchung von Osmiumchlorür und Kaliumchlorid mit ätzender Kalilauge präcipitirt wird. Der Niederſchlag enthält zugleich Kali und iſt in Säuren auflöslich. Dieſes Osmiumoxydul giebt ſeinen Sauerſtoff ſehr leicht an brennbare Körper ab und bewirkt damit beim Erhitzen eine Verpuffung.

b) 1 Äq. Os + 2 Äq. O. Dieſes Osmiumoxyd bildet ſich als ſchwarzer, kalihaltiger Niederſchlag, wenn das Chlorid des Osmiums und Kaliums mit kohlenſaurem Natron gefällt wird.

c) 1 Äq. Os + 4 Äq. O. Dieſe höchſte Oxydationsſtufe verdient den Namen **Osmiumſäure**; ſie bildet ſich bei Verbrennung des Osmiums in der atmoſphäriſchen Luft und in Sauerſtoffgas, bei der Behandlung des Metalls mit Salpeterſäure und beim Glühen deſſelben mit Salpeter oder mit einem fixen Alkali. Dieſe Osmiumſäure iſt flüchtig, hat einen unangenehmen chlorähnlichen Geruch, daher hat **Tennant** dieſes Metall mit dem Namen Osmium bezeichnet, und einen ſcharfen Geſchmack. Die Osmiumſäure wirkt als Dampf ſehr ätzend auf die Schleimhäute und auf die Augen. Bei Verbrennung des Osmiums ſublimirt ſie ſich als weiße glänzende Kryſtalle, welche in Waſſer, auch in Alkohol und Äther auflöslich ſind. Dieſe brennbaren Flüſſigkeiten wirken aber mit der Zeit desoxydirend auf die Osmiumſäure. Mit Salzbaſen bildet ſie ſalzartige Verbindungen.

Wird die Osmiumſäure mit einer angemeſſenen Menge ſchwefelichter Säure in Berührung gebracht, ſo entſteht eine dunkelblaue Verbindung von Osmiumoxyd und Schwefelſäure, welche Verbindung nicht ſehr flüchtig iſt, bei ſtarker Hitze aber ſublimirt werden kann. Es ſcheint ſich auch ein blaues osmiumſaures Osmiumoxyd bilden zu können, wenigſtens werden verſchiedene brennbare Subſtanzen z. B. die Haut, die Galläpfeltinctur u. ſ. w. von der Osmiumſäure blau oder ſchwarz gefärbt.

Mit **Chlor** verbindet ſich das Osmium wenigſtens in zwei Verhältniſſen, nämlich a) zu einem **grünen Chlorür**, und zu einem **rothbraunen Chlorid**. In der Verbindung mit Iridium, wie das Osmium im Platinerze vorkömmt, wird es nun freilich vom Chlor kaum angegriffen, auch wirkt das Chlorgas bei niedriger Temperatur nicht auf das Osmium; allein in der Hitze ſublimirt ſich entweder ein grünes Chlorür, oder ein rothes

Chlorid, je nach dem Verhältniſſe, in welchem das Chlor einwirkt. Beide Verbindungsſtufen ſind im Waſſer auflöslich, und bilden damit kryſtalliſirbare Hydrate. Mit den Chloriden der Metalloide, und wahrſcheinlich auch der elektropoſitiven Metalle, z. B. mit Kaliumchlorid, bilden die beiden Chlorverbindungen des Osmiums auflösliche und kryſtalliſirbare Salze.

Mit Schwefel geht das Osmium eine ſchwarze und eine gelbbraune Verbindung ein, welche ſich niederſchlägt, wenn man in eine ſaure Osmium-Auflöſung Schwefelwaſſerſtoffgas gehen läßt. Das Schwefelosmium iſt in Waſſer etwas auflöslich; von Salpeterſäure wird es oxydirt und gleichfalls aufgelöſt.

§. 250.

Arſenik, Arſen, Arsenicum (As = 470,042).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes höchſt merkwürdige Metall findet ſich ziemlich häufig, und in verſchiedenen Verbindungen im Mineralreiche; nämlich im gediegenen Zuſtande und als Suboxyd als Scherbenkobalt, Fliegenſtein; in Verbindung mit Schwefel als Realgar und Auripigment; mit Schwefel und Eiſen als Arſenikkies (Mißpickel, Weißerz) mit Schwefel und Kobalt als Kobaltglanz, mit Schwefel und Silber als Sprödglanzerz, mit Schwefel und Kupfer als arſenikaliſches Fahlerz, mit Antimon als Arſenikſpießglanzerz, mit Kobalt als Speißkobalt und Glanzkobalt, Erdkobalt und Kobaltglimmer (arſeniksaurer Kobalt, Kobaltblüte), mit Nickel als Kupfernickel, mit Nickel und Antimon als Nickelſpießglanzerz, mit Nickel und Sauerſtoff als Nickelocker (Nickelmulm, grüner Erdkobalt, Nickelblüthe), dann in ſehr verſchiedenen oxydirten Verbindungen z. B. als Ar-

ſenikblüthe (Arſenichte Säure), als Pharmakolith (arſeniksaurer Kalk), als Bleiblüthe (arſeniksaures Bleioxyd), als Linſenerz, Kupferglimmer, Olivenerz, Strahlerz und Euchorit (arſeniksaures Kupfer), als Skorodit, Würfelerz, Eiſenpecherz und Eiſenſinter (arſeniksaures Eiſen) u. ſ. w.

Es iſt alſo leicht begreiflich, daß einige arſenikaliſche Erze und Verbindungen, z. B. Schwefelarſenik, Arſenikkobalt, und arſenichte Säure ſchon den alten Griechen und Römern bekannt ſeyn mußten; allein die erſten genauen chemiſchen Kenntniſſe über das Arſenikmetall und deſſen Verbindungen erlangte man erſt durch Brandt im Jahr 1733. Seitdem haben wir durch die Bemühungen verſchiedener Chemiker z. B. eines Scheele, Bergman, Bucholz, Klaproth, Fiſcher, Gehlen, Berzelius u. ſ. w. über die verſchiedenen Verhältniſſe und Verbindungen dieſes Metalls ſehr umfaſſende und gründliche Belehrungen erlangt.

Darſtellung. Im Großen wird das Arſenik aus dem Mißpickel und Arſenikkies in röhrenförmigen Sublimirgefäßen aufgetrieben, um als Scherbenkobalt oder Fliegenſtein in den Handel gebracht zu werden.

Da aber dieſes Präparat, wie es im Handel vorkömmt, durch Einfluß der Luft bereits eine anfangende Oxydation erlitten hat und ſchwarz geworden iſt, ſo muß man es aus einem langhalſigen Kolben oder aus einer beſchlagenen gläſernen Retorte bei ſtarker Rothglühhitze einer neuen Sublimation unterwerfen, um das Metall rein zu erhalten. Übrigens läßt ſich das Arſenik im Kleinen auch aus arſenichter Säure (weißem Arſenik) reduciren, wenn man dieſelbe mit ihrem dreifachen Gewichte ſchwarzen Fluß (aus 1 Theil Salpeter und 2 bis 3 Theilen Weinſtein) innig mengt, und entweder in einem Schmelztiegel, welcher mit einem darübergeſtürzten Tiegel verſchloſſen iſt,

oder aus einem beſchlagenen Sublimirkolben der Sublimation unterwirft. — Aus arſenichtſauren und arſenikſauren Salzen kann man das Arſenik metalliſch darſtellen, wenn man das trockne Salz mit der Hälfte ſeines Gewichtes Kohlenpulver und völlig waſſerfreier Boraxſäure genau vermengt und der Sublimation unterwirft. — Aus Schwefelarſenik, wenn man daſſelbe mit ſchwarzem Fluße mengt, oder dampfförmig durch ein glühendes Gemenge von Kalk und Kohle (verkohlen weinſteinſaurem Kalk) treibt, läßt ſich das Metall gleichfalls in der Rothglühhitze ſubli-miren.

Eigenſchaften. Das Arſenik hat eine lichtbleigraue Farbe, viel Metallglanz, ein blättriges Gefüge und ein ſpecifiſches Gewicht von 5,760 bis 5,959. Es iſt nicht ſonderlich hart, ſehr ſpröde und leicht zerreiblich. Bei einer Temperatur von 180° verflüchtiget es ſich ohne zu ſchmelzen. An der atmoſphäriſchen Luft verdampft, oxydirt ſich das Arſenik ſehr leicht und verbreitet einen weißen Rauch, und zugleich einen widerlichen knoblauchartigen Geruch; wenn aber das bereits oxydirte Metall verflüchtiget wird, ſo bemerkt man dieſen Geruch nicht.

Mit Sauerſtoff verbindet ſich das Arſenik wenigſtens in drei Verhältniſſen, nämlich

a) zu einem ſchwarzen Suboxyde, welches aus 2 Äq. As + 1 Äq. O zu beſtehen ſcheint, und ſich von ſelbſt bildet, wenn das metalliſche Arſenik der Luft ausgeſetzt wird, wo es ſchwarz anläuft und manchmal ziemlich bald zu einem ſchwarzen Pulver zerfällt. Allein manchmal erhält man das Arſenik auch ohne dieſer Eigenſchaft; ich ließ einmal Arſenik, welches ich aus einem Gemenge von Mißpickel und Kohlenpulver durch Sublimation vollkommen reguliniſch dargeſtellt hatte, zu einem gröblichen Pulver zerrieben, mehrere Wochen lang der trocknen Luft ausgeſetzt ſtehen, ohne

daß es den Metallglanz der Bruchflächen verlor oder am Gewichte zunahm, während eine andere Probe dieſes Metalls, welches ich aus weißem Arſenik reducirt hatte, ſehr bald ſchwarz wurde. Der Grund dieſer Verſchiedenheit iſt noch verborgen, ohne Zweifel liegt derſelbe in einem größern oder geringern Grade von Reinheit. Das ſchwarze Suboxyd iſt unauflöslich in Waſſer, geht aber mit Waſſer befeuchtet an der Luft zum Theil in arſenichte Säure über. Die Affinität zum Sauerſtoffe, und die Neigung arſenichte Säure zu bilden, wird ungemein erhöhet, wenn zugleich eine alkaliſche Baſis darauf einwirkt, ja es kann die Oxydation des metalliſchen Arſeniks und deſſen Suboxydes ſo raſch erfolgen, daß die dabei freiwerdende Wärme bis zur Glühhitze geſteigert wird und eine Selbſtentzündung veranlaßt. Erhitzt man das Suboxyd in einer Retorte, ſo zerlegt es ſich in arſenichte Säure, welche zuerſt ſublimirt, und in metalliſches Arſenik. Übergießt man das Suboxyd mit einer Säure, ſo erfolgt dieſelbe Zerlegung, es löſt ſich arſenichte Säure auf und metalliſches Arſenik bleibt im Rückſtande. Mit Kohle gemengt und zum Glühen erhitzt, läßt ſich aus dem Suboxyde ſehr leicht wieder das Metall reduciren.

b) Die zweite Oxydationsſtufe iſt die arſenichte Säure aus 2 Äq. As + 3 Äq. O.; ſie bildet ſich, wenn das Arſenik an der Luft oder in Sauerſtoffgas erhitzt wird. Das Metall brennt mit blauer Flamme und ſublimirt ſich zu einem weißen in Waſſer auflöslichen Oxyde, welches die arſenichte Säure iſt.

c) die dritte Oxydationsſtufe iſt die Arſenikſäure aus 2 Äq. As + 5 Äq. O; ſie bildet ſich, wenn Arſenik oder arſenichte Säure mit einem fixen Alkali oder mit Salpeter oder mit chlorſaurem Kali bis zu einem ge-

wiſſen Punkte erhitzt wird. Das ausführlichere über die Sauerſtoff-Verbindungen des Arſeniks weiter unten §§. 251und 252.

Mit Chlor verbindet ſich das Arſenik wenigſtens in zwei Verhältniſſen, wovon aber nur die eine Verbindung aus 1 Äq. As + 3 Äq. Cl unter dem Namen Arſenikbutter, ätzendes Arſeniköl genau bekannt iſt. Dieſes Arſenikchlorid kann auf verſchiedene Weiſe erhalten werden; es bildet ſich, wenn Arſenikmatall in Chlorgas gebracht wird, wo die Vereinigung ſchon bei mittlerer Temperatur unter Verbrennungs-Erſcheinungen erfolgt die alte Methode, Arſenikbutter darzuſtellen, beſteht darin, daß man 1 Theil Arſenik mit 6 Theilen ätzend. Queckſilberſublimat (Queckſilberchlorid) in einer Retorte erhitzt, wobei ſich das Queckſilber reducirt und Arſenikchlorid bildet. Nach John Davy erhält man dieſes Präparat auch, wenn man arſenichte Säure mit Salzſäure und concentr. Schwefelſäure erhitzt; oder nach L. Gmelin aus einem Gemenge von arſenichter Säure, Kochſalz und concentr. Schwefelſäure.

Das Arſenikchlorid deſtillirt als eine waſſerhelle dickliche ſchwere Flüſſigkeit, ſtößt an der Luft einen weißen Rauch aus, hat einen ſtarken Geruch und ätzenden Geſchmack; beſitzt die Eigenſchaft einer Säure, und vereiniget ſich mit Ammoniakgas und andern waſſerfreien Salzbaſen, auch löſt es bei gellnder Wärme Schwefel, Phosphor, Öle und Harze auf; durch Waſſer wird es in Salzſäure und arſenichte Säure zerlegt. John Davy fand dieß Arſenikchlorid aus 40 Proc. Arſenik und 60 Chlor zuſammengeſetzt.

Mit Brom und Jod vereiniget ſich das Arſenik auf ähnliche Weiſe wie mit Chlor.

Mit Fluor bildet das Arſenik gleichfalls eine ſehr flüchtige, farbenloſe, ſchwere, an der Luft rauchende, höchſt

ätzende Flüſſigkeit, wenn man einen Theil arſenichter Säure mit 1 Theil Flußſpathpulver und mit 3 Theilen conc. Schwefelſäure mengt, und aus einer Retorte von Blei oder Platin der Deſtillation unterwirft. Das Arſenikfluorid verhält ſich ebenfalls wie eine Säure und abſorbirt das Ammoniakgas; es wird durch Waſſer zerſetzt, und beſteht nach Unverdorben aus 76,7 Proc. Arſenik und 23,3 Fluor; beſitzt alſo eine analoge Conſtitution wie das Arſenikchlorid.

Mit Schwefel verbindet ſich das Arſenik in vier verſchiedenen Verhältniſſen, nämlich

a) zu einem braunen Schwefelarſenik (Arſeniksubſulfür), welches dem ſchwarzen Suboxyde zu entſprechen ſcheint;

b) zu einem rothen aus 1 Äq. As + 1 Äq. S;

c) zu einem citronengelben Sulfür aus 2 Äq. As + 3 Äq. S, welches der arſenichten Säure entſpricht; endlich

d) zu einem noch hellergelben Arſeniksulphurid, welches aus 2 Äq. As + 5 Äq. S beſteht, und der Arſenikſäure entſpricht. Dieſe beiden höheren Schwefelungsſtufen verhalten ſich in der That auch wie Säuren, indem ſie mit einfachen und geſchwefelten Salzbaſen beſtimmte Verbindungen eingehen. Der Rothe Schwefelarſenik aber verhält ſich wie eine Verbindung des braunen Subſulfürs mit gelbem $As^2 S^5$. Da dieſe verſchiedenen Schwefelungsſtufen zu den bekannteſten und merkwürdigſten Verbindungen des Arſeniks gehören, ſo ſoll davon weiter unten die (§§. 253—255.) ausführlicher gehandelt werden.

Mit Selen ſchmilzt das Arſenik zu einer ſchwarzen leicht ſchmelzbaren Maſſe, welche ſich in der Weißglühhitze deſtilliren läßt (Berzelius).

Mit Phosphor vereiniget ſich das Arſenik ziemlich leicht, wenn man dieſes Metall mit ſeinem gleichen

Gewichte trocknem Phosphor in einer Retorte bei abgehaltener Luft zuſammenſchmilzt. Der Phosphorarſenik iſt ſchwarz, glänzend, und oxydirt ſich an der Luft ſehr leicht.

Mit Waſſerſtoff vereiniget ſich das Arſenik in zwei Verhältniſſen, nämlich a) zu einem braunen pulverigen Waſſerſtoffarſenik, welches ſich nach Davy bildet, wenn man eine Verbindung des Arſeniks mit Kalium mit wenig Waſſer befeuchtet, oder wenn Arſenikmetall als negativer Leiter der Voltaiſchen Säule mit Waſſer in Berührung kömmt. Bei abgehaltenem Luftzutritte erhitzt, giebt dieſes braune Waſſerſtoffarſenik Arſenikwaſſerſtoffgas von ſich; an der Luft verbrennt es zu arſenichter Säure und Waſſer.

b) Die zweite und bekanntere Verbindungsſtufe des Arſeniks mit Waſſerſtoff iſt gasförmig. Dieſes Arſenikwaſſerſtoffgas bildet ſich unter folgenden Umſtänden: Wenn man eine Galvaniſche Kette durch eine wäſſerige Auflöſung der arſenichten Säure entladet, ſo ſchlägt ſich am negativen Poldrahte nicht blos Arſenik metalliſch und als Suboxyd nieder, ſondern es entweicht daſelbſt auch Arſenikwaſſerſtoffgas. — Wird eine wäſſerige Auflöſung der Arſeniksäure, oder eine Miſchung derſelben, oder der arſenichten Säure, mit Salzſäure oder verdünnter Schwefelſäure, mit Zink oder Eiſen erwärmt, ſo erfolgt Waſſerzerlegung, indem ſich das elektropoſitive Metall oxydirt und auflöſt, das Arſenik hingegen reducirt und mit dem Waſſerſtoffgaſe verbunden gasförmig verflüchtiget. — Dieſes letztere erfolgt auch, wenn man eine Arſenik-Legierung von Zink, Zinn oder Eiſen mit verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure erwärmt; oder wenn man metalliſches Arſenik mit kochender Salzſäure behandelt, indem dabei die Salzſäure ihren Waſſerſtoff an einen Theil Arſenik abtritt, während der übrige Antheil Arſenik ſich mit Chlor vereiniget. Auch entwickelt ſich Arſenikwaſſerſtoffgas durch Waſſerzerlegung,

wenn metalliſches Arſenik mit concentrirter Kalilauge gekocht, oder eine Legirung von Arſenik und Kalium mit Waſſer übergoſſen wird.

Das Arſenikwaſſerſtoffgas iſt farbelos, von ungefähr 0,500 ſpec. Gewicht, alſo ſchwerer als reines Waſſerſtoffgas; es beſitzt einen widerlichen eckelerregenden Geruch, und wirkt höchſt giftig. Bei einer Kälte von — 40° läßt es ſich zu einer waſſerhellen tropfbaren Flüſſigkeit condenſiren, welche ſich bei höherer Temperatur wieder zu Gas ausdehnt. Vom Waſſer, Alkohol, Aether und fetten Oelen wird es nur wenig abſorbirt; auch vereiniget es ſich nicht mit Salzbaſen; dagegen wird es vom Terpentinöl in bedeutender Menge abſorbirt. Durch eine Flamme oder durch den elektriſchen Funken entzündet, brennt es mit bläulichweißer Flamme, indem arſenichte Säure, Waſſer und eine braune Arſenik-Verbindung daraus erzeugt werden. Salpeterſäure und andere oxydirte Körper, welche leicht Sauerſtoff abtreten, wenn ſie in geringer Menge darauf einwirken, oxydiren immer zuerſt den Waſſerſtoff, ſo daß ſich das Arſenik metalliſch ausſcheiden kann; wirken ſie aber in größerer Menge, ſo bilden ſie zugleich arſenichte — oder Arſenikſäure. Chlorgas bildet damit unter Entflammung Salzſäure und einen braunen Nebel, welcher von Waſſerſtoff-Arſenik herzurühren ſcheint. Wenn man das Arſenikwaſſerſtoffgas in einem verſchloſſenen Gefäße den Sonnenſtrahlen ausſetzt, oder erhitzt, ſo ſetzt ſich Arſenik daraus ab. Erhitztes Zinn und Kalium entziehen dem Gaſe alles Arſenik, und das zurückbleibende Waſſerſtoffgas dehnt ſich dabei von 100 auf 137 bis 155 Volumen aus (Gay-Lussac und Thénard). Aus allen dieſen Eigenſchaften ergiebt ſich, daß das Arſenikwaſſerſtoffgas mit dem Phosphorwaſſerſtoffgas viele Ähnlichkeit beſitzt. Nach Stromeyer ſind in 1 franzöſiſchen Kubikzoll deſſelben 0,001248 Gramm Waſſerſtoff und 0,0106 Gramm Arſenik enthalten.

Trommsdorff fand 0,353 Gran Waſſerſtoff auf 0,235 Gran Arſenik.

Kalium verbindet ſich mit Arſenik zu einer kaſtanienbraunen, nicht metalliſchglänzenden, Maſſe. Waſſer zerſetzt die Verbindung in Arſenikwaſſerſtoffgas, concretes Waſſerſtoffarſenik und Kali.

Zu den Metallen, namentlich zu den elektropoſitiven, beſitzt das Arſenik eine ausgezeichnete Affinität, und es reihet ſich in dieſer Hinſicht an Schwefel, Selen und Phosphor, dann auch an Tellur und Antimon an, mit welchen es eine Gruppe elektronegativer Elemente bildet.

Die Arſenikmetalle ſind in der Regel ſpröde, leicht ſchmelzbar, weiß. In der Weißglühhitze verflüchtiget ſich das Arſenik zum Theil aus dieſen metalliſchen Verbindungen, beſonders wenn Sauerſtoff darauf einwirkt, um arſenichte Säure zu bilden. Bei abgehaltener Luft wird aber vorzüglich vom Kobalt, Zinn, Nickel, Kupfer, Silber und Golde ein beſtimmter Antheil Arſenik ſo feſt gebunden, daß ſich derſelbe auch bei ſtärkſter Hitze nicht verflüchtigen läßt. Die brauchbarſte und bekannteſte Legierung des Arſeniks iſt die mit Kupfer, womit daſſelbe eine weiße, ſilberähnliche Verbindung, das ſogenannte Weißkupfer bildet.

§. 251.

Arſenichte Säure, Acidum arsenicosum, weißes Arſenikoxyd, weißer Arſenik, Arſenikblumen, Giftmehl, Mäuſegift, Hüttenrauch. ($\ddot{A}s$ 1240,084).

Dieſe äuſſerſt giftige Metallſäure wird auf den Kobalthütten im Großen gewonnen. Um nämlich aus den arſenikaliſchen Kobalterzen Zaffer und Smalte zu bereiten, müſſen dieſelben durchs Röſten oxydirt und vom Arſenik

größtentheils befreiet werden. Dieſes Röſten geſchieht unter einem Gewölbe, welches mit einem langen, eine bedeutende Strecke faſt horizontal fortlaufenden Schlauche, dem ſogenannten Giftfang, in Verbindung ſteht. Das ſich bei der Röſthitze und im Luftſtrome des Ofens oxydirende Arſenik erhebt ſich als weißer Rauch, der ſich im Giftfange abſetzt. Da aber dieſes Giftmehl noch unrein iſt, ſo wird es aus einem eiſernen Sublimirgefäße einer nochmaligen Sublimation unterworfen.

Die im Handel vorkommende arſenichte Säure iſt meiſtens zu einer dichten glaſigen Maſſe zuſammen geſchmolzen, von muſcheligem Bruche, glasartig glänzend, halbdurchſichtig, ſpröde, ungefärbt, und von 3,738 ſpec. Gewicht. (Guibourt). An der Luft verliert dieſes Hüttenprodukt ſeinen Glasglanz und ſeine Durchſichtigkeit, es wird weiß, emailartig und ſpecifiſch leichter, denn nach Guibourt hat es nur ein Gewicht von 3,695. Dieſe Veränderung ſcheint von Waſſeranziehung aus der Luft herzurühren. Die bei mäßiger Glühhitze ſublimirte arſenichte Säure erhält man gewöhnlich als weißes Pulver bisweilen auch kryſtalliniſch als Oktaeder. Auch aus einer wäßerigen Auflöſung kann ſie kryſtalliniſch anſchießen. Bei raſcher Erhitzung ſchmilzt ſie zu Glas; bei langſamem Erhitzen verflüchtiget ſie ſich ſchon unter dem Schmelzpunkte, und legt ſich an kältere Körper als weißer Sublimat an. Durch brennbare Körper, durch Waſſerſtoff, Kohle, Kalium u. ſ. w. läßt ſie ſich bei mäßiger Glühhitze leicht desoxydiren. Die arſenichte Säure beſteht aus

		nach Berzelius	Mitſcherlich	Prouſt	Davy
2 Äq. As	= 940,084	75,782	75,73	75,2	75
3 „ O	= 300,000	24,218	24,27	24,8	25
	1240,084	100,000	100,00	100,0	100

Sie beſitzt keinen Geruch, und einen ſchwachen ſüßlichen Geſchmack. In Waſſer iſt ſie ſchwer auflöslich und

zwar im verglaſten Zuſtande ſchwerer als im matten und pulverigen Zuſtande *), im kalten Waſſer ſchwieriger als im kochenden, und in einer kochend bereiteten Auflöſung findet man nach dem Erkalten mehr Arſenik aufgelöſt als eine gleiche Quantität kalten Waſſers von derſelben Temperatur aufzulöſen vermag.

Im Allgemeinen läßt ſich feſtſetzen, daß, wenn man höchſt feingepulverte arſenichte Säure im Überſchuſſe mit Waſſer bei mittlerer Temperatur anhaltend ſchüttelt oder reibt, 80 bis 100 Theile Waſſer 1 Theil weißen Arſenik auflöſen werden, daß aber zur vollſtändigen Auflöſung eines gegebenen Gewichtes arſenichter Säure wohl das 400 bis 500 fache Gewicht Waſſers nöthig ſeyn wird, ferner, daß wenn man den gepulverten weißen Arſenik im Überſchuß mit kochendem Waſſer behandelt, in der Siedhitze 9 bis 13 Theile Waſſer 1 Theil Arſenik aufzulöſen vermögen, und daß, wenn dieſe kochend bereitete Auflöſung erkaltet, bei 15° C in 56 Theilen Waſſer 1 Theil Arſenik aufgelöſt bleibt (Guibourt). Vogel fand, daß 16 Theile kochenden Waſſers 1 Theil arſenichter Säure aufgelöſt halten, und daß nach dem Erkalten bis zu + 10° 1 Theil in 40,5 Waſſer aufgelöſt bleibt.

Die Auflöſung iſt waſſerklar, ſie beſitzt einen weit ſchärfern auf der Zunge ziemlich lange anhaltenden Geſchmack als die gepulverte arſenichte Säure; ſie röthet das Lakmus nur ſchwach, und wird von Schwefelwaſſerſtoff in gelbes Schwefelarſenik und Waſſer zerſetzt.

---

*) Nach Guibourt löſt ſich die verglaſte arſenichte Säure bei 15° C in 103 Theilen Waſſer; und vom kochenden Waſſer bedarf ſie 9,33 Thle. Die trübe arſenichte Säure hingegen löſte ſich ſchon in 80 Theilen Waſſer bei 15° C. und in 7,72 kochenden Waſſers.

Im Weingeiſt iſt die arſenichte Säure nur ſehr wenig auflöslich; in verdünnten Säuren aber, vorzüglich in Salzſäure, Eſſigſäure u. ſ. w. löſt ſie ſich in reichlicherer Menge auf als im Waſſer.

Mit Alkalien bildet die arſenichte Säure leicht auflösliche Salze.

Das arſenichtſaure Ammoniak zerſetzt ſich indeſſen beim Abdampfen und Abkühlen ſehr leicht, indem ſich das Ammoniak verflüchtiget und die arſenichte Säure, vielleicht als ein ſaures Salz, kryſtalliniſch niederſchlägt.

Das arſenichtſaure Kali bildet ſich durch Auflöſung der gepulverten arſenichten Säure in heißer Kalilauge bis zur Sättigung. Dieſes Salz ſcheint nicht kryſtalliſirbar zu ſeyn; man erhält durchs Abdampfen nur eine gelbe klebrige übelriechende Flüſſigkeit. Wenn man arſenichte Säure mit ätzendem oder kohlenſauren Kali bis zum Glühen erhitzt, ſo bildet ſich arſenikſaures Kali, und metalliſches Arſenik ſublimirt ſich.

Das arſenichtſaure Natron läßt ſich gleichfalls nur zu einer zähen gelben übelriechenden Flüſſigkeit abdampfen, und verhält ſich im Übrigen wie das arſenichtſaure Kali.

Der arſenichtſaure Baryt und der arſenichtſaure Strontian ſind in Waſſer gleichfalls auflöslich.

Der arſenichtſaure Kalk hingegen iſt, wenn keine freie Säure vorhanden, in Waſſer beinahe unauflöslich, fällt daher als weißes Pulver nieder, wenn man eine wäßerige Auflöſung der arſenichten Säure mit Kalkwaſſer bis zur Sättigung miſcht. Sobald aber die arſenichte Säure im geringen Überſchuße, oder ſonſt eine freie Säure vorhanden iſt, welche mit Kalk ein auflösliches Salz zu bilden vermag, ſo wird der arſenichtſaure Kalk ſchnell wieder aufgelöſt, oder gar nicht präcipitirt. Auch verſchiedene

Salze, welche auf das Arſenik zerſetzend einwirken, z. B. die alkaliſchen Muriate, Nitrate und Acetate, ſind im Stande den arſenichtſauren Kalk aufzulöſen, oder deſſen Fällung zu verhindern. Selbſt eine große Menge Waſſers, etwa 2000 Theile deſſelben, löſt einen Theil arſenichtſauren Kalk auf. In der Glühhitze wird dieſes Salz in arſenikſauren Kalk und metalliſches Arſenik zerſetzt.

Mit den baſiſchen Metalloxyden bildet die arſenichte Säure auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft, und in ſo ferne keine freie Säure vorhanden iſt, durchaus unauflösliche Verbindungen, welche jedoch in freier Säure auflöslich ſind; das Arſenit des Eiſenoxyoxyduls fällt weiß, des Eiſenoxyds dunkelorangeroth, des Bleis und Queckſilberoxyduls weiß, des Kupferoxyds gelblichgrün, des Silberoxyds blaßgelb nieder.

§. 252.
Arſenikſäure, Arſenſäure, Acidum arsenicum ($\dddot{As}$ = 1440,084).

Wenn Arſenik, arſenichte Säure, Schwefelarſenik, oder eine metalliſche Arſenik-Verbindung mit Königswaſſer gekocht, oder mit Salpeter oder chlorſaurem Kali zuſammengeſchmolzen wird, ſo bildet ſich Arſenikſäure. Daſſelbe iſt auch der Fall, wenn Arſenik oder arſenichte Säure mit einem fixen Alkali oder mit einer alkaliſchen Erde zum Glühen erhitzt wird, oder wenn Chlor auf arſenichte Säure und Waſſer zugleich einwirkt, indem dabei Hydrochlorſäure und Arſenikſäure gebildet werden.

Die gewöhnliche Methode Arſenikſäure im reinen Zuſtande darzuſtellen, beſteht darin, daß man 4 Theile gepulverte arſenichte Säure in einer Retorte mit 1 Theil rauchender Salzſäure von 1,200 ſpec. Gewicht und 12 Theilen verdünnter Salpeterſäure von 1,250 ſpec. Gewicht übergießt, bei mäßigem Feuer zu Trockne einkocht, und zuletzt

bis zum ſchwachen Rothglühen erhitzt, um alle Salpeterſäure zu verflüchtigen. Eine größere Menge Salzſäure ſchadet dabei keineswegs, indem ſich der Überſchuß derſelben beim Einkochen leicht wegtreiben läßt.

Die Arſenikſäure ſtellt eine weiße ſchmelzbare und nach dem Schmelzen glasähnliche durchſichtige Maſſe dar, welche aus der Luft nach und nach Feuchtigkeit anzieht, zuerſt wieder weiß und trübe wird, und endlich zu einer klaren dicklichen Flüſſigkeit zerfließt. Ihr Geſchmack iſt ſauer und ſcharf, und ihre Wirkung auf lebende Organismen iſt noch giftiger als die der arſenichten Säure. Das Lakmus wird davon ſtark geröthet. Im waſſerfreien Zuſtand hat die Arſenikſäure ein ſpec. Gewicht von 3,391 (Bergman). In ſchwacher Rothglühhitze ſchmilzt ſie zwar zu Glas ohne eine Zerſetzung zu erleiden, allein bei verſtärkter Glühhitze ſublimirt ſich unter Sauerſtoff-Entwicklung arſenichte Säure. Brennbare Körper, auch die meiſten unedlen elektropoſitiven Metalle, z. B. Mangan, Eiſen, Zink, Zinn, Blei, Kupfer entziehen der Arſenikſäure ſehr leicht ihren Sauerſtoff zum Theil oder gänzlich.

Die Arſenikſäure beſteht aus

		nach Berzelius	Mitſcherlich	Thénard
2 Äq.	As = 940,084	65,283	65,04	65,4
5 „	O = 500,000	34,717	34,96	34,6
	1440,084	100,000	100,00	100,0

Obgleich die Arſenikſäure aus der Luft Waſſer anzieht und allmählich zerfließt, ſo löſt ſie ſich in 6 Theilen Waſſer doch nur langſam auf; vom kochenden bedarf ſie nur 2 Theile. Die möglichſt concentrirte Auflöſung hat nach A. Vogel ein ſpec. Gew. von 2,550, und enthält auf 100 Säure nur 40,5 Waſſer; ſie bleibt bei einer Kälte von 26° noch flüſſig; und an der Luft zieht ſie noch mehr Waſſer an, bis ihr ſpecifiſches Gewicht auf 1,935 ſinkt. Die

Arſenikſäure wird aus ihrer wäßerigen Solution vom Schwefelwaſſerſtoff nur langſam mit hellgelber Farbe als Arſenikſulfurid ($As^2 S^5$) niedergeſchlagen.

In wäßerigen Säuren iſt die Arſenikſäure gleichfalls ſehr leicht auflöslich.

Mit Salzbaſen bildet ſie ziemlich feſte zum Theil kryſtalliſirbare Verbindungen, welche auch in der Glühhitze nicht leicht zerſetzt werden, inſoferne die Baſis fix iſt, und mit den phosphorſauren Salzen iſomorph ſind, d. h. in gleicher Kryſtallgeſtalt anſchießen, oder die Phosphorſäure in den Salzen gänzlich oder zum Theil vertreten können, ohne die Kryſtallgeſtalt abzuändern. Auch haben die arſenikſauren Alkalien mit den Phosphaten, Seleniaten und Boraten derſelben Baſen das gemein, daß ſie beim Kryſtalliſiren aus einer völlig neutralen Solution gewöhnlich in ſauer- und baſiſch reagirende Salze zerfallen.

Das einfache arſenikſaure Ammoniak kryſtalliſirt, wie das Phosphat, in vierſeitigen Pyramiden mit quadratiſcher Baſis, iſt in Waſſer leicht auflöslich, färbt den Veilchenſaft grün, und giebt beim Erhitzen zuerſt Ammoniak und Waſſer, dann Stickſtoff und ſublimirtes Arſenik von ſich (Scheele). Nach Mitſcherlich enthält das einfache arſenikſaure Ammoniak 65,3 Proc. Arſenikſäure und 34,7 Ammoniak nebſt Waſſer. An der Luft verwittert dieſes einfache Arſeniat und verliert zugleich die Hälfte ſeiner Baſis, ſo daß es ſich in ein ſaures arſenikſaures Ammoniak verwandelt, welches auch kryſtalliniſch dargeſtellt werden kann, wenn man das Ammoniak mit Arſenikſäure überſättiget und zur Kryſtalliſation befördert; es ſchießt in vierſeitigen rechtwinklichen Prismen an wie das doppelphosphorſaure Ammoniak, und enthält nach Mitſcherlich 72,22 Proc. Phosphorſäure und 27,78 Ammoniak nebſt Waſſer.

Das arſenikſaure Kali erhält man als einfaches Salz durch Sättigung des kohlenſauren Kali mit Arſenikſäure; es iſt kaum kryſtalliſirbar, in der Glühhitze ſchmelzbar, und an der Luft zerfließlich; der Veilchenſaft wird davon grün gefärbt. Wird dieſes Salz mit ſo viel Arſenikſäure verſetzt, daß die Auflöſung das Lakmus röthet, ſo erhält man

das doppelarſenikſaure Kali. Es läßt ſich am beſten darſtellen, wenn man gleiche Theile arſenichte Säure und Salpeter in einer Retorte zuſammenſchmilzt. Es erfolgt eine Zerſetzung der Salpeterſäure und höhere Oxydation des Arſeniks ohne bedeutende Verpuffung. Durch Auflöſung des Salzes und Beförderung zur Kryſtalliſation erhält man es in anſehnlichen rechtwinklich vierſeitigen Prismen mit vier Flächen zugeſpitzt; es hat ein ſpec. Gewicht von 2,638, einen ſalpeterähnlichen Geſchmack, iſt luftbeſtändig, in 5 bis 6 Theilen Waſſer bei mittlerer Temperatur auflöslich, in Alkohol unauflöslich und röthet das Lakmus. Thomſon fand es aus 27,074 Proc. Kali, 65,426 Arſenikſäure und 7,500 Waſſer zuſammengeſetzt. Nach Mitſcherlich aber enthält es 10,09 Proc. Waſſer.

Das arſenikſaure Natron, als einfaches Salz kryſtalliſirt in rhombiſchen Prismen, verwittert an der Luft, und iſt im Waſſer leicht auflöslich. Es enthält 55,81 Proc. Kryſtallwaſſer (Mitſcherlich). Dieſes Salz kann auch mit 44 Proc. Waſſer kryſtalliſiren, und dann verwittert es nicht an der Luft (Marx). Fügt man zu dieſem Salze ſo viele Arſenikſäure, daß die Auflöſung ſauer reagirt, und den ſalpeterſauren Baryt nicht mehr fällt, ſo erhält man durchs Abdampfen und Abkühlen

das doppelarſenikſaure Natron in geraden rhombiſchen Prismen, welches noch leichter in Waſſer auflöslich iſt, als das einfache Arſeniat, und nach Mitſcher-

lich aus 17,36 Proc. Natron, 62,70 Arſenikſäure und 19,94 Waſſer beſteht.

Arſenikſaures Natron-Kali. Dieſes Salz erhält man durch Sättigung des doppelarſenikſauren Kali mit Natron.

Arſenikſaurer Baryt präcipitirt ſich als weißes Pulver, wenn die Arſenikſäure mit Barytwaſſer geſättiget wird, iſt in Waſſer nur wenig, aber in freier Arſenikſäure, Salpeterſäure, Salzſäure ꝛc. leicht auflöslich, wird auch vom wäßerigen Ammoniak zu einem Doppelſalze auflöslich, und beſteht nach Laugier aus 65,7 Proc. Baryt und 34,3 Arſenikſäure; nach Berzelius aber aus 66,56 $\dot{Ba} + 33{,}44\ \overset{\therefore}{\underline{As}}$. Auch auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft läßt ſich aus ſalzſaurem Baryt und einfach arſenikſaurem Natron arſenikſaurer Baryt in kleinen weißen kryſtalliniſchen Schuppen erhalten; die Verbindung ſcheint aber verſchieden auszufallen, je nachdem das quantitative Verhältniß zwiſchen dem Barytſalze und Arſeniate genommen wird.

Arſenikſaurer Strontian. Dieſes Salz wird auf ähnliche Weiſe dargeſtellt, wie das Baryt-Arſeniat, und beſitzt ähnliche Eigenſchaften.

Arſenikſaurer Kalk findet ſich als Pharmakolith bald pulverig, bald haarförmig, nierenförmig, kugelig oder traubig im Mineralreiche; läßt ſich auch durch Sättigung der Arſenikſäure mit Kalkwaſſer künſtlich als weißes Pulver darſtellen; erleidet in der Glühhitze keine Veränderung, iſt im Waſſer unauflöslich, wird aber von freier Arſenikſäure, Salpeterſäure, Salzſäure leicht aufgelöſt. Der Pharmakolith beſteht nach Klaproth aus 25,00 Proc. Kalk, 50,54 Arſenikſäure und 24,46 Waſſer; das künſtlich dargeſtellte Kalkarſeniat enthält nach Laugier 32,5 Proc. Kalk und 67,5 Arſenikſäure. Wenn man ſalzſauren

Kalk mit einfach arſenikſaurem Ammoniak fällt, ſo erhält man ein baſiſches Kalk-Arſeniat (Mitſcherlich).

Arſenikſaure Magneſia präcipitirt ſich als weißes Pulver durchs Zuſammenmiſchen eines einfachen auflöslichen Magneſiaſalzes und eines alkaliſchen Arſeniats.

Auf dieſelbe Weiſe laſſen ſich auch die einfachen Arſeniate der übrigen Erden und der baſiſchen Metalloxyde darſtellen; ſie ſind alle im Waſſer unauflöslich, in freier Arſenikſäure aber mehr oder weniger auflöslich. Einige arſenikſaure Metalloxyde ſind durch ihre Farbe ausgezeichnet, ſo z. B. iſt das Arſeniat des Silbers braunroth, des Kobalts roſenroth, des Kupfers blaßgrünlichblau, nach dem Trocknen olivengrün, des Nickeloxydes und Chromoxyduls apfelgrün, des Uranoxyds hellgelb und des Queckſilberoxyduls gelblichweiß. Die Arſeniate der meiſten übrigen baſiſchen Metalloxyde, namentlich des Titanoxyds, Eiſenoxyduls, Antimonoxyduls, des Telluroxydes, des Wismuths, Zinks, Zinns und Bleis ſind weiß.

§. 253.
Rothes Schwefelarſenik, Realgar, Arſenikrubin, Schwefelrubin, Sandarach.
(As S = 671,207).

Dieſe Schwefelungsſtufe des Arſeniks findet ſich natürlich theils derb und theils in ſchönen morgenrothen geſtreiften Prismen kryſtalliſirt. Künſtlich wird der Realgar durch Sublimation aus einem Gemenge von Arſenikkies und Schwefelkies, oder auch durch Zuſammenſchmelzen des gelben Schwefelarſeniks mit metalliſchem Arſenik dargeſtellt. Er beſitzt beträchtlichen Glanz, welcher ſich dem Demantglanze nähert, iſt durchſcheinend, leichtzerreiblich, hat einen muſchelichen Bruch und giebt ein pomeranzengelbes Pulver; ſein ſpecifiſches Gewicht iſt 3,500 bis 3,600. Er

iſt leicht ſchmelzbar und bei abgehaltener Luft ſublmirirbar; in freier Luft verbrennt der Realgar mit blauer Flamme und unter Verbreitung eines erſt ſchwefelichten, dann knoblauchartigen Geruches. Mit Salpeter verpufft derſelbe mit lebhafter Licht-Entwicklung; das indiſche Weißfeuer wird durch Entzündung eines Gemenges von 2 Theilen Realgar, 7 Theilen Schwefel und 24 Salpeter hervorgebracht. Durch kochende Salpeterſäure wird der Realgar in Arſenikſäure und Schwefel oder Schwefelſäure zerſetzt.

Dieſer rothe Salpeterarſenik beſteht aus

		nach Klaproth	Laugier	Thénard.
1 Äq. As	= 470,042	69	69,57	75
1 " O	= 201,165	31	30,43	25
	671,207	100	100,00	100

Mit Schwefellebern und Schwefelmetallen läßt ſich der Realgar zwar durchs Zuſammenſchmelzen vereinigen, allein in Waſſer auflösliche Verbindungen mit Alkalien oder Schwefelmetalloiden ſcheint derſelbe nicht bilden zu können, denn wenn man Realgar mit Schwefelkalium oder ätzender Kali-Solution digerirt, ſo wird derſelbe zerlegt in gelbes Schwefelarſenik, welches ſich auflöſt, und und in ein braunes Schwefelarſenik mit Überſchuſſe an Metall, welches nach Berzelius auf 96,46 Arſenik nur 3,54 Proc. Schwefel enthielt, mithin aus 5 Äq. As + 1 Äq. S zu beſtehen ſcheint. Dieſes braune Subſulfür des Arſeniks entzündet ſich beim Trocknen an der Luft ſehr leicht von ſelbſt, verglimmt und verwandelt ſich in gelbes Schwefelarſenik und arſenichte Säure, welche ſich ſublimirt. Erhitzt man das braune Subſulfür des Arſeniks im luftleeren Raume, ſo verflüchtiget ſich zuerſt Waſſer und dann ſublimiren ſich ein leichtſchmelzbares, durchſcheinendes, gelbbraunes Schwefelarſenik, und metalliſches Arſenik, welche aber nicht genau von einander geſondert ſind.

Es iſt nicht unwahrſcheinlich, daß dieſes braune Subſulfür des Arſeniks, melches dem Suboxyde dieſes Metalls zu entſprechen ſcheint, aus 2 Äq. As + 1 Äq. S beſteht, und daß das Realgar eine Verbindnng von 1 Äq. $As^2 S$ m. 1 Äq. $As^2 S^3$ darſtellt.

§. 254.

Gelbes Schwefelarſenik, Arſeniksulfür, Auripigment, Operment, Rauſchgelb.

(As^2S^3 = 1543,579).

Dieſe in ſtöchiometriſcher Hinſicht der arſenichten Säure entſprechende Schwefelungsſtufe des Arſeniks, iſt unter allen die wichtigſte; ſie findet ſich gleichfalls ſchon gebildet im Mineralreiche theils derb und theils in ſchönen citronengelben faſt demantartig glänzenden rhomb. Prismen kryſtalliſirt. Künſtlich erhält man dieſes gelbe Schwefelarſenik als citronengelbes Pulver, wenn man in die wäßerige Auflöſung der arſenichten Säure oder eines arſenichtſauren Alkali, wozu man Salzſäure oder ſonſt eine ſtarke Säure geſetzt hat, Schwefelwaſſerſtoffgas ſtrömen läßt. Oder auf trocknem Wege durchs Zuſammenſchmelzen und Sublimiren von 61 Theilen Arſenikmetall, mit 39 Schwefel; oder auch aus arſenichter Säure und Schwefel, wobei Schwefelarſenik und ſchwefelichte Säure gebildet werden.

Das Auripigment iſt leicht ſchmelzbar, und im luftleeren Raume ſublimirbar, ohne eine Veränderung zu erleiden, auch wird es wie alle übrigen Schwefelmetalle nach dem Schmelzen oder Sublimiren nicht vom Waſſer aufgelöſt; allein wenn es aus einer wäßerigen Auflöſung der arſenichten Säure mit einer unzureichenden Menge Schwefelwaſſerſtoff friſch erzeugt wird, ſo bildet es eine gelbe Auflöſung, welche aus Arſenik, Schwefel und einem geringern Verhältniſſe Sauerſtoff als in der arſenichten

Säure enthalten iſt, zu beſtehen ſcheint. Sobald aber der Schwefelwaſſerſtoff in hinreichender Menge oder zugleich irgend eine Säure im freien Zuſtande vorhanden iſt, ſo wird das Auripigment in Geſtalt gelber Flocken vollſtändig niedergeſchlagen. Das künſtlich bereitete Schwefelarſenik enthält gewöhnlich arſenichte Säure, welche durch kochendes Waſſer ausgezogen werden kann, daher wirkt es giftiger als das natürliche. Im reinen Zuſtande beſteht es aus

		nach Berzelius	Laugier	Klaproth
2 Äq. As	= 940,084	61	61,86	62
3 „ S	= 603,495	39	38,43	38
	1543,579	100	100,29	100

Übrigens läßt ſich das Auripigment wie das Realgar entzünden, und es verbrennt an der Luft ebenfalls mit blauer Flamme zu ſchwefelichter und arſenichter Säure. Dieſelbe Oxydation wird auch durch conc. Schwefelſäure bewirkt. Auch die Salpeterſäure oxydirt es auf ähnliche Weiſe wie das Realgar, Königswaſſer verwandelt es noch leichter und vollſtändiger in Arſenikſäure und Schwefelſäure. Mit Salpeter verpufft es zu arſenikſaurem und ſchwefelſaurem Kali.

Das Auripigment, als eines der elektronegativſten Schwefelmetalle verhält ſich wie eine Säure und bildet mit den Alkalien und alkaliſchen Erden auflösliche Verbindungen; indem ein Antheil der Salzbaſis ſeinen Sauerſtoff verliert und dagegen Schwefel aufnimmt, wodurch zugleich ein arſenichtſaures Salz und eine Verbindung zwiſchen dem elektropoſitiven Schwefelmetalloid mit dem elektronegativen Schwefelarſenik, oder zwiſchen Arſenik, Metalloid und Schwefel ganz nach der Analogie der Sauerſtoffſalze gebildet wird; daher nennt Berzelius, welcher darüber ſehr umfaſſende Verſuche angeſtellt hat, dieſe Verbindungen arſenichtgeſchwefelte Salze, um da-

durch die Analogie mit arſenichtſauren Salzen auszudrücken. Auf gleiche Weiſe vereiniget ſich das Auripigment auch mit Metallen und Schwefelmetallen in verſchiedenen Verhältniſſen, nur mit dem Unterſchiede, daß dieſe metalliſchen Schwefelarſenik-Verbindungen in Waſſer unauflöslich ſind.

Dieſe arſenichtgeſchwefelten Verbindungen der Metalloide und Metalle laſſen ſich auf verſchiedene Weiſe und in verſchiedenen Verhältniſſen darſtellen, nämlich a) auf trocknem Wege, wenn man Auripigment mit einem Metalloide (z. B. Kalium) oder mit einem Metalle oder mit einer Schwefelleber oder einem Schwefelmetalle, oder endlich auch mit einem reinen oder kohlenſaurem Alkali zuſammenſchmilzt; b) auf naſſem Wege, wenn man Auripigment in ätzenden, oder kohlenſauren, oder ſogenannten hydrothionſauren Alkalien, oder in Schwefelleber-Solutionen auflöſt, oder wenn man mit einer ſolchen Auflöſung Metallſalze zerſetzt, oder endlich auch, wenn man arſenichtſaure Salze mit Schwefelwaſſerſtoff behandelt, wobei ſich Waſſer bildet. Die in Waſſer unauflöslichen arſenichtſauren Salze müſſen ehvor in Salzſäure aufgelöſt werden. Die alkaliſchen Auflöſungen des Auripigments ſind farbelos oder ſchwach gelblich, ihr Geſchmack iſt hepatiſch, hintennach eckelhaft bitter, durch Säuren werden ſie zerſetzt, es ſchlägt ſich gelbes Schwefelarſenik nieder.

Das arſenichtgeſchwefelte Ammonium, welches durch Auflöſung des Auripigments in Ammoniak oder in Schwefelammonium erhalten wird, zerſetzt ſich beim Abdampfen und hinterläßt ein braunes oder gelbes Pulver, welches eine niedrigere Schwefelungsſtufe enthält. Das kohlenſaure Ammoniak iſt ebenfalls fähig in der Siedhitze Auripigment aufzulöſen. Aus der geſättigten und concentrirten ammoniakaliſchen Auflöſung des Auripigments ſchlägt der Alkohol eine weiße kryſtalliniſche Schwefelarſenik-Ver-

bindung des Ammoniums nieder, welche ſchnell braun wird; befindet ſich aber in der Flüſſigkeit waſſerſtoffgeſchwefeltes Schwefelammonium, ſo erhält man beim Verdunſten weiße federähnliche Kryſtalle, welche eine baſiſche Verbindung von $3\ Am^2S + As^2S^3$ darſtellen *); an der Luft werden die Kryſtalle gelb und es entweicht Schwefelammonium, endlich bleibt Auripigment zurück, welches jedoch noch immer mit etwas Schwefelammonium verbunden bleibt. Trocknes Auripigment als Pulver abſorbirt ebenfalls Ammoniakgas; durch Waſſer läßt ſich dann arſenichtſaures Ammoniak und arſenichtgeſchwefeltes Schwefelammonium ausziehen.

Die arſenichtgeſchwefelten Verbindungen des Kaliums, Natriums und Lithiums, auf naſſem Wege erzeugt, ſtellen faſt ungefärbte Auflöſungen dar, welche ſich aber beim Sieden und Abdampfen braun färben, worauf ſich ein braunes, in Waſſer unauflösliches Pulver niederſchlägt, welches Arſenik im Überſchuß enthält, und in Salpeterſäure und Königswaſſer leicht auflöslich iſt. Durch Deſtillation erhält man daraus zuerſt Auripigment und dann Arſenikmetall.

Nach Ausſcheidung dieſes braunen Pulvers bleibt eine Arſenikſchwefelverbindung mit Überſchuß an Schwefel in der Flüſſigkeit zurück. Alkohol präcipitirt aus den neutralen arſenichtgeſchwefelten Auflöſungen gleichfalls baſiſche Verbindungen. Die mit Schwefellebern erzeugten Arſenik-Verbindungen halten das Schwefelarſenik ſo feſt an ſich, daß ſie ſtark erhitzt und geſchmolzen werden können, ohne eine Zerſetzung zu erleiden.

Mit Baryt, Kalk, und Magneſia bildet das Auripigment gleichfalls in Waſſer auflösliche ungefärbte

*) Der Kürze wegen bezeichnen wir das Ammonium (NH^4) mit Am.

Verbindungen, welche ſich zu rothbraunen gummiähnlichen Maſſen eintrocknen laſſen. Aus der wäßerigen geſättigten Auflöſung des arſenichtgeſchwefelten Schwefelcalciums und Schwefelbaryums läßt ſich durch Alkohol eine baſiſche arſenichtgeſchwefelte Verbindung kryſtalliniſch ausſcheiden.

Die arſenichtgeſchwefelten Metalle werden durch Präcipitation der neutralen in Waſſer auflöslichen Metallſalze durch arſenichtgeſchwefeltes Schwefelammonium oder Schwefelkalium erzeugt; man erhält ſie als gelbe oder braune Niederſchläge, welche beim Erhitzen zum Theil ſchmelzbar ſind, und Auripigment von ſich geben, indem eine fixere Verbindung des Metalls mit einem geringern Antheil von Arſenik und Schwefel zurückbleibt, welche meiſtens ein metalliſches Anſehen beſitzt. Einige ſolche arſenichtgeſchwefelte Metalle kommen ſchon gebildet im Mineralreiche vor; ſo z. B. iſt der Arſenikkies eine ſolche Verbindung von Schwefel (20 pr. C.), Arſenik (46) und Eiſen (34); der Nickelglanz iſt zuſammengeſetzt aus Schwefel (19 pr. C.), Arſenik (46) und Nickel (35); der Cobaltglanz aus Schwefel (20 pr. C.) Arſenik (45) und Kobalt (35); das Fahlerz aus Schwefel, Arſenik (oder Antimon) und Kupfer (nebſt etwas Eiſen und Silber); das Sprödglanzerz aus Schwefel, Arſenik (oder Antimon) und Silber u. ſ. w.

§. 255.

Hellgelbes Schwefelarſenik, Arſeniksulfurid ($As^2\ S^5 = 1945{,}909$).

Dieſe in ſtöchiometriſcher Hinſicht der Arſenikſäure entſprechende Schwefelungsſtufe des Arſeniks bildet ſich, wenn man in eine nicht ſehr verdünnte Auflöſung der Arſenikſäure mehrere Stunden lang Schwefelwaſſerſtoffgas gehen läßt, wodurch ſich nach und nach aller Sauerſtoff der Säure mit Waſſerſtoff und aller Arſenik mit Schwefel

verbindet. Wenn man die Arſenikſäure mit Schwefelleber ſättiget, und hierauf die Verbindung mit verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure zerſetzt, ſo ſchlägt ſich ebenfalls Arſenikſulphurid nieder.

Dieſe Schwefelungsſtufe unterſcheidet ſich, im präcipitirten Zuſtande von dem Arſenikſulfür (Auripigment) durch eine hellere citronengelbe Farbe, und durch einen größern Schwefelgehalt, indem ſie nach Berzelius beſteht aus

2 Äq. As	= 940,084	. . .	48,45
5 „ S	= 1005,825	. . .	51,55
	1945,909		100,00

Dieſes Arſenikſulfurid ſchmilzt viel ſchwieriger als Schwefel, erſcheint nach dem Schmelzen dunkler, etwas röthlich, ſublimirt ſich als eine rothbraune zähe Maſſe, die nach dem Erkalten durchſichtig und blaßgelbroth erſcheint, iſt in Waſſer auflöslich, beſitzt aber doch die Eigenſchaft unter Mitwirkung des heißen Waſſers das Lakmus zu röthen. Mit Alkalien, alkaliſchen Erden und Schwefellebern bildet es ähnliche auflösliche Verbindungen, wie das Auripigment, von welchen die neutralen Metallſalze ebenfalls als gelbe oder braune arſenikgeſchwefelte Verbindungen niedergeſchlagen werden. Berzelius nennt dieſe Verbindungen arſenikgeſchwefelte Salze. Die alkaliſchen arſenikgeſchwefelten Verbindungen erhält man am beſten dadurch, daß man in die Auflöſungen der arſenikſauren Salze ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas gehen läßt, bis ſie vollſtändig desoxydirt ſind, was man am beſten dadurch erkennt, daß der ſalzſaure Kalk keine Trübung von arſenik- oder arſenichtſauren Kalk mehr hervorbringt.

Das arſenikgeſchwefelte Schwefelammonium läßt ſich, wenn es neutral iſt, zu einer zähen klebrigen gelben Maſſe eintrocknen, welche in einer Retorte

erhitzt Waſſer und Schwefelammonium von ſich giebt, und Auripigment zurückläßt. Wird das neutrale arſenikgeſchwefelte Schwefelammonium mit erwärmtem Alkohol vermiſcht, ſo kryſtalliſirt beim Erkalten ein baſiſches arſenikgeſchwefeltes Schwefelammonium in farbeloſen Prismen (3 Am $S^2 + As^2 S^3$), und in der gelben Flüſſigkeit bleibt ein doppelt arſenikgeſchwefeltes Schwefelammonium aufgelöſt. Das trockne pulverige Arſeniksulfurid vereiniget ſich nicht blos mit liquidem conc. Ammoniakgas, ſondern abſorbirt auch das Ammoniakgas, indem ein in Waſſer auflösliches arſenikgeſchwefeltes Schwefelammonium gebildet wird. Von verdünntem Ammoniakliquor ſo wie überhaupt von ſehr verdünnten alkaliſchen Auflöſungen wird das Arſeniksulphurid zum Theil zerſetzt, indem ſich Schwefel ausſcheidet.

Das neutrale arſenikgeſchwefelte Schwefelkalium läßt ſich im luftleeren Raume zu einer zähen gelblichen Maſſe eintrocknen, welche nie zerreiblich wird. Vermiſcht man die wäſſerige Auflöſung dieſer Maſſe mit Alkohol, ſo ſetzt ſich ein baſiſches arſenikgeſchwefeltes Schwefelkalium als dickliche Flüſſigkeit ab, und in der Auflöſung bleibt ein doppeltarſenikgeſchwefeltes Schwefelkalium (Kl $S^2 + 2\ As^2 S^5$).

Ähnliche Verbindungen bilden auch das Schwefelnatrium und Schwefellithium; die mittelſt Alkohol erzeugten baſiſchen arſenikgeſchwefelten Verbindungen ſind ungefärbt und ſchuppig kryſtalliſirbar. Das arſenikgeſchwefelte Schwefelcalcium ſcheint aber keine Neigung zur Kryſtalliſation zu haben. Auf ähnliche Weiſe verhalten ſich auch das arſenikgeſchwefelte Schwefelbaryum und Schwefelſtrontium. Das baſiſche arſenikgeſchwefelte Schwefelmagnium bildet farbeloſe ſtrahlige Kryſtalle.

Im allgemeinen ſind die arſenikgeſchwefelten Verbindungen den arſenichtgeſchwefelten ſehr ähnlich; die der

Schwefelmetalloide ſind im waſſerfreien Zuſtande citronengelb, als Hydrat aber wenig oder gar nicht gefärbt, ſie haben einen hepatiſchen höchſt eckelhaft bittern Geſchmack, und bilden gerne baſiſche Verbindungen, wovon die meiſten kryſtalliſirbar ſind; auch haben ſie Neigung kryſtalliſirbare Doppelſalze zu bilden, ſo z. B. hat Berzelius ein kryſtalliſirtes arſenikgeſchwefeltes Schwefelkalium mit Schwefelnatrium, Schwefelnatrium mit Schwelfelammonium, Schwefelammonium mit Schwefelmagnium dargeſtellt. In der Hitze ſchmelzen dieſe verſchiedenen Verbindungen, ſie kochen in der Rothglühhitze, indem ſich Schwefel ſublimirt und eine arſenichtgeſchwefelte Verbindung von ziegelrother Farbe im Rückſtande bleibt, worin man 1 Äq. des Schwefelmetalloids mit 2 Äq. Auripigment verbunden findet. Löſt man dieſe Rückſtände in Waſſer auf, ſo werden ſie neuerdings zerſetzt, es ſchlägt ſich zuerſt ein ziegelloſes Pulver nieder, dann ſchwärzt ſich die Flüſſigkeit, woraus ſich zuletzt ein braunes Pulver abſcheidet, welches eine unterarſenichtgeſchwefelte Verbindung mit einer geringen Portion der Schwefelbaſis darſtellt. In der Auflöſung bleibt eine baſiſche arſenichtgeſchwefelte Verbindung zurück.

Wird ein arſenikgeſchwefeltes Schwefelmetalloid beim Zutritte der Luft zum Glühen erhitzt, ſo ſublimirt ſich Auripigment und arſenichte Säure, und im Rückſtande bleibt ein ſchwefelſaures Salz. In Solution zerſetzen ſich die arſenikgeſchwefelten Schwefelmetalloide an der Luft nur langſam, indem ſich etwas Schwefel niederſchlägt und in der Flüſſigkeit arſenichte Säure und Schwefelſäure bilden.

§. 256.

Antimon, Antimonium, Spießglanz, Stibium, (Sb = 806,452).

Geſchichte und Vorkommen. Das Antimon kömmt meiſtens mit Schwefel verbunden, als Grauſpieß-

glanzerz mit Schwefelarſenik zugleich vor, auch, obwohl weit ſeltener, gediegen und mit Arſenik verbunden; ferner mit Silber als Spießglanzſilber, mit Nickel verbunden als Nickelſpießglanzerz, öfter auch als Stellvertreter des Arſeniks oder mit dieſem zugleich in einigen mehrfach zuſammengeſetzten Erzen, z. B. im Fahlerze, im kupferhaltigen Antimonglanze, im Rothgültigerz, Weißgültigerz, im Bournonit und Bleiſchimmer; mit Schwefel und Sauerſtoff zugleich verbunden, als Rothſpießglanzerz (Antimonblende) endlich auch oxydirt als Antimonocker, Antimonblüthe (Weißſpießglanzerz). Obgleich unter dieſen Erzen wenigſtens das Grauſpießglanz ſchon längſt bekannt war, ſo lernte man das darin enthaltene Metall und ſeine verſchiedenen Verbindungen doch erſt im fünfzehnten Jahrhunderte durch Bassilius Valentinus, welcher darüber ſehr viele Verſuche angeſtellt, und in ſeinem „Triumphwagen des Antimonii" bekannt gemacht hat, ziemlich genau kennen. In der neueſten Zeit haben Prouſt, Berzelius, Heinr. Roſe u. m. and. unſere Kenntniſſe über das Antimon ſehr bereichert.

Darſtellung. Das Antimon läßt ſich aus dem natürlichen Schwefelantimon, welches auf Hüttenwerken durch eine Art Seigerung gereiniget und als Antimonium crudum in den Handel gebracht wird, ſehr leicht reguliniſch darſtellen und zwar auf verſchiedene Weiſe:

a) Das gepulverte Schwefelantimon wird geröſtet, um den größten Theil Schwefel fortzutreiben, wobei ſich das Antimon oxydirt, und ſo mit einem Antheile unzerſetzten Schwefelantimons verbunden als ſogenannte Spießglanzaſche (Cinis Antimonii) zurückbleibt, welche mit der Hälfte ihres Gewichts rohen Weinſteins verſetzt, und damit im Schmelztiegel geſchmolzen wird.

Der Kohlenſtoff der zerſtörten Weinſteinſäure wirkt hierbei als Reductionsmittel, während das Kali des Weinſtins als Fluß- und Reinigungsmittel dient, um das noch vorhandene Schwefelantimon und Arſenik aufzulöſen. Im Großen wird die Spießglanzaſche auch ohne Weinſtein, oder ſonſt einem Flußmittel, in einer Art Windofen zwiſchen Kohlen ausgeſchmolzen, weil ſich das Antimon durch die glühende Kohle ſehr leicht desoxydiren und zuſammenſchmelzen läßt.

b) Ohne vorhergegangene Röſtung läßt ſich das Metall darſtellen, wenn man 4 Thle Schwefelantimon, 3 Thle rohen Weinſtein und 1 1/2 Thle Salpeter zu einem feinen Pulver mengt, und dieſes in kleinen Portionen in einen glühenden Schmelztiegel trägt, wobei jedesmal eine ſtarke Verpuffung erfolgt. Die ſämmtliche verpuffte Maſſe wird ſo weit erhitzt, und ſo lange im Tiegel gelaſſen, bis ſie vollkommen geſchmolzen iſt, dann wird das reguliniſche Antimon in einen Gießpuckel ausgegoſſen. Der Salpeter dient bei dieſer Methode zur Oxydation des Schwefels, welcher als ſchwefelſaures Kali in die Schlacke übergeführt wird.

c) Im Kleinen wird das Antimon auch ſo dargeſtellt, daß man in einem Schmelztiegel zuerſt einen Theil reine Eiſenfeilſpäne oder kleine eiſerne Nägel zum Weißglühen erhitzt, hierauf zwei Theile Schwefelantimon (oder richtiger auf 42 Theile Eiſen 88,5 Theile Schwefelantimon) dazu ſetzt, den Tiegel bedeckt und endlich die Miſchung, nachdem ſie in dünnen Fluß gekommen iſt, in einen Gießpuckel ausgießt. Dieſes Verfahren gründet ſich auf die größere Affinität des Schwefels zum Eiſen, als zum Antimon, daher bildet ſich über dem ausgeſchmolzenen Antimon eine Schlacke von Schwefeleiſen.

Da aber das Schwefeleiſen ziemlich ſchwer ſchmelzbar iſt, und bei einer bis zum Weißglühen gehenden Hitze das Antimon zum Theil verdampft, ſo iſt es vortheilhaft, etwas kohlenſaures Kali oder Natron zuzuſetzen, um einen leichtern Fluß zu bewirken. Nach Berthier iſt es am beſten, wenn man 100 Theile Schwefelantimon, 55 bis 60 Eiſen-Hammerſchlag, 45 kohlenſaures Kali und 10 Kohle zuſammenmengt und ſchmilzt, wobei die Maſſe ſtark aufſchäumt, und 69 Theile Antimonmetall erhalten werden.

Allein nach keiner von dieſen Methoden erhält man das Metall chemiſch rein, es iſt gewöhnlich noch mit Eiſen, mit Schwefel, und nicht ſelten mit Arſenik auch mit Kalium verunreiniget. Um es davon zu befreien, hat man verſchiedene Wege verſucht, wovon der gewöhnlichſte der iſt, daß man das Antimon zu Pulver zerſtößt mit dem achten Theile ſeines Gewichts Salpeter mengt und noch einmal ſchmilzt, wodurch der Schwefel, das Arſenik und Eiſen, wegen ihrer größern Affinität zum Sauerſtoff oxydirt und als ſchwefelſaures und arſenikſaures Kali mit Eiſenoxyd verbunden, verſchlackt werden. Bei dieſer Reinigung erleidet man aber einen Verlurſt an Antimon, indem ſich auch dieſes zum Theil oxydirt und als antimonichtſaures Kali in die Schlacke begiebt. Einige reinigen das Antimon auch dadurch, daß ſie es mit der Hälfte ſeines Gewichts, oder mit noch mehr Antimonoxyd vermengen und in einem Tiegel ſchmelzen, indem die verunreinigenden Theile wegen ihrer größern Affinität zum Sauerſtoff das Antimonoxyd reduciren und ſich ſelbſt verſchlacken.

d) Am reinſten erhält man es aus reinem Antimonoxyd (§. 257.) durch Reduction deſſelben mit ſchwarzem Fluß oder verkohlten Weinſtein.

Eigenſchaften. Das Antimon iſt zinnweiß, beinahe ſilberweiß, ſtark glänzend, von ſtrahligblätterigem Gefüge,

und zwar um ſo mehr, je langſamer es nach dem Schmelzen erſtarrt; nach Henry entſpricht der Blätterdurchgang den Flächen des Octaeders; bei ſehr raſchem Erkalten, z. B. wenn man eine kleine Quantität Antimon in einen kalten Gießpuckel gießt, erhält man es feinblätterig oder beinahe körnig. Das Antimon iſt eines der ſprödeſten und leichteſten Metalle, denn es läßt ſich leicht zu feinem Pulver zerreiben, und hat nur ein ſpec. Gew. von 6,702 bis 6,860. Auch ſchmilzt es ſchon in der Rothglühhitze (bei + 425°); in der Weißglühhitze erhebt es ſich als Dampf, ſo daß es deſtillirt werden kann.

An der Luft und im Waſſer erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, auch wird es von verdünnter Schwefelſäure, Phosphorſäure, Salzſäure u. ſ. w. kaum angegriffen. Wenn man aber das Antimon beim Zutritt der Luft ſchmilzt, ſo oxydirt es ſich ſehr leicht, ſo daß es ſchon in der Rothglühhitze raſch zu einem weiſſen Oxyd (Flores Antimonii) verbrennt. Auch oxydirt ſich das Antimon, wenn man es mit concentr. Schwefelſäure, oder mit Salpeterſäure erhitzt, oder wenn es in einer Porzellänröhre geſchmolzen, und bis zum Glühen erhitzt und mit Waſſerdampf in Berührung gebracht wird, wobei eine Art von Exploſion erfolgt. Mit dem größten Verhältniſſe Sauerſtoff verbindet es ſich, wenn es mit Salpeter oder chlorſaurem Kali gemengt und zum Glühen erhitzt wird, wobei die Oxydation des Metalls unter Verpuffung geſchieht, und eine Verbindung des Oxydes mit dem Kali von dem zerſetzten Salze bewirkt wird, daher verhält ſich dieſe höhere Oxydationsſtufe des Antimons wie eine Säure.

Übrigens erleidet das Antimon auch eine unvollkommene Oxydation, wenn es als poſitiver Leiter der Galvaniſchen Elektricität zur Zerſetzung des Waſſers dient, wobei ſich das Antimonmetall mit einem ſchwärzlichgrauen

Pulver bedeckt, welches nach **Berzelius** ein Suboxyd iſt. In feuchter Luft läuft das Antimon ebenfalls grau an, indem ſich daſſelbe Suboxyd zu bilden ſcheint, welches jedoch noch nicht genau unterſucht worden iſt.

Auſſer dieſem Suboxyde unterſcheiden wir folgende drei Oxydations-Stufen des Antimons:

a) **Antimonoxyd** aus 2 Äq. Sb + 3 Äq. O, welches durch Oxydation des Metalls beim Schmelzen und Glühen an der Luft, oder durch Behandlung deſſelben mit einer leicht zerſetzbaren Sauerſtoffſäure, oder durch Zerſetzung des Antimonchlorids mittelſt Waſſer gebildet wird, und ſich wie eine ſchwache Salzbaſis verhält.

b) **Antimonichte Säure** aus 1 Äq. Sb + 2 Äq. O, (**Berzelius**) durch ſtärkeres und längeres Glühen des Antimons an der Luft, oder durch Behandlung deſſelben mit Salpeterſäure erzeugt, verhält ſich wie eine Säure, welche ſich mit Salzbaſen verbindet, aber für ſich in Waſſer unauflöslich iſt.

c) **Antimonſäure** aus 2 Äq. Sb + 5 O durch Verpuffen des Antimons mit Salpeter erzeugt, verhält ſich ebenfalls wie eine in Waſſer unauflösliche Säure.

Wenn die antimonichte Säure ein $\ddot{Sb}$ iſt, ſo kann man ſie auch für ein antimonſaures Antimonoxyd aus 1 Äq. $\overset{\cdots}{\underline{Sb}}$ + 1 Äq. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{Sb}}$ beſtehend erklären.

Da dieſe drei Oxydationsſtufen des Antimons vorzüglich wichtig ſind, ſo werden ſie weiter unten (§§. 257, 258 u. 259) noch beſonders erörtert werden.

In **Chlorgas** verbrennt das gepulverte und erwärmte Antimonmetall mit lebhafter Feuererſcheinung und unter ſtarker Erhitzung. Wir unterſcheiden hier wenigſtens zwei Verbindungsſtufen:

a) Ein feſtes kryſtalliniſches Antimonchlorid, welches unter dem Namen Spießglanzbutter bekannt iſt, und aus 1 Äq. Sb + 3 Äq. Cl beſteht; es wird am beſten durch wechſelſeitige Zerſetzung des Schwefelantimons und des Queckſilberchlorids (ätz. Sublimat) durch Deſtillation erhalten, wobei das Antimonchlorid in die Vorlage übergeht, und das Schwefelqueckſilber in der Wölbung der Retorte ſich ſammelt. Vom Waſſer wird dieſes Antimonchlorid zerſetzt, indem ſich das Chlor mit Waſſerſtoff zu Salzſäure verbindet, oxydirt ſich das Antimon und bildet Antimonoxyd, welches als weißes Pulver niederfällt. Auſſerdem kennen wir noch

b) Ein tropfbar flüſſiges Antimonchlorid mit Überſchuß an Chlor, welches durch Auflöſung des Antimons in Chlorgas gebildet wird und aus 1 Äq. Sb + 5 Äq. Cl beſteht.

Dieſe Chlorverbindungen wollen wir weiter unten (§. 260.) ſpecieller abhandeln.

Mit Brom bildet das Antimon nach meinen Verſuchen analoge Verbindungen. Bei Berührung des Metalls mit Brom erfolgt eine ſehr heftige Einwirkung unter ſtarker Erhitzung. Durch Deſtillation läßt ſich das Antimonbromid rein darſtellen; es iſt in der Kälte braunroth, feſt, nach langſamem Erkalten kryſtalliniſch, bei mäßigem Erwärmen wird es dicklich, bei ſtärkerm Erhitzen tropfbar flüſſig und endlich erhebt es ſich als pomeranzengelber Dampf, welcher ſich in der Kälte wieder zu feſtem und kryſtalliniſchen Antimonbromid condenſirt. Vom Waſſer wird es auf ähnliche Weiſe in Hydrobromſäure und Antimonoxyd zerſetzt, wie das Chlorid dieſes Metalls, von einem Überſchuß an Brom, wird es zu einer rothen Flüſſigkeit aufgelöſt.

Mit Jod vereiniget ſich das Antimon auf gleiche Weiſe ſchon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem röth-

lichbraunen leicht ſchmelzbaren, leicht verdampfbaren Antimonjodid, welches durch Waſſer in Antimonoxyd und Hydrjodſäure zerſetzt wird.

Mit Fluor bildet das Antimon eine feſte, ſchneeweiße, bei einer Temperatur, welche den Siedpunct des Waſſers überſteigt, ſublimirbare Verbindung (Dumas). Wenn man eine wäſſerige Auflöſung des Antimonoxyds in Flußſäure langſam verdunſten läßt, ſo ſchießt die Verbindung in farbenloſen Kryſtallen an, welche in Waſſer löslich ſind, ohne eine Zerſetzung zu erleiden.

Mit Schwefel bildet das Antimon wenigſtens drei Hauptverbindungen: nämlich

a) 2 Äq. Sb + 3 S; dieſes dem Antimonoxyd entſprechende Schwefelantimon iſt das gewöhnliche graue Spießglanzerz (Antimonium crudum).

b) 1 Äq. Sb + 2 Äq. S; dieſe der antimonichten Säure entſprechende Schwefelungsſtufe wird erhalten, wenn man antimonichte Säure in Waſſer rührt und Schwefelwaſſerſtoffgas bis zur völligen Zerſetzung hineingehen läßt, oder wenn man antimonichtſaures Kali in Salzſäure auflöſt und mit Schwefelwaſſerſtoffgas zerſetzt, der dadurch erzeugte Niederſchlag hat eine feuerrothe Farbe und beſteht aus 66,72 Proc. Antimon und 33,28 Schwefel. Beim Erhitzen ſchmilzt dieſe Verbindung, es entwickelt ſich daraus Schwefel, und im Rückſtande bleibt das gewöhnliche graue Schwefelantimon (Heinr. Roſe).

c) 2 Äq. Sb + 5 Äq. S bilden den ſogenannten Goldſchwefel, welcher entweder wie die vorhergehende Schwefelungsſtufe auf naſſem Wege aus Antimonſäure erzeugt wird, und dieſer in ſtöchiometriſcher Hinſicht entſpricht, oder auch auf trocknem Wege durchs Zuſammenſchmelzen eines Äq. grauen Schwefelantimons mit 2 Äq. Schwefel erzeugt werden kann. Die auf naſſem

Wege dargeſtellte Verbindung hat eine pomeranzengelbe Farbe; auf trocknem Wege aber bereitet, iſt ſie grau. Die der antimonichten Säure entſprechende Schwefelungsſtufe iſt wahrſcheinlich nichts anders, als eine Verbindung von 1 Äq. $Sb^2 S^3$ mit 1 Äq. $Sb^2 S^5$.

Dieſe Schwefelverbindungen des Antimons laſſen ſich übrigens noch auf verſchiedene andere Weiſe darſtellen, und mit Antimonoxyd, Chlorid, Jodid u. ſ. w., ganz beſonders auch mit den elektropoſitiven oder baſiſchen Körpern in verſchiedenartige Verbindungen bringen; ſie verhalten ſich in dieſer Hinſicht wie das Schwefelmolybdän und Schwefelarſenik gegen elektropoſitive Körper wie eine Säure (Vergl. §. 261.).

Selen verhält ſich zum Antimon auf ähnliche Weiſe wie der Schwefel. Das Selenantimon, auf trocknem Wege erzeugt, iſt ebenfalls grau, kryſtalliniſch und in der Glühhitze leicht ſchmelzbar. Auch läßt es ſich mit Antimonoxyd zu einem bräunlichgelben durchſcheinenden Glaſe zuſammenſchmelzen. (Berzelius).

Mit Phosphor läßt ſich das Antimon zu einer weißen metalliſchglänzenden ſpröden Maſſe von blättrigem Gefüge zuſammenſchmelzen.

Mit Waſſerſtoff ſcheint das Antimon eine braunſchwarze Verbindung zu bilden, wenn Antimonmetall als negativer Leiter der galvaniſchen Elektricität zur Waſſerzerſetzung dient (Ruhland).

Zu Kalium beſitzt das Antimon eine vorzugsweiſe ſtarke Affinität, es läßt ſich damit nicht nur in allen Verhältniſſen ſehr leicht und unter Feuerentwicklung zuſammenſchmelzen, ſondern es bildet ſich dieſe Verbindung auch, wenn man Antimon mit Kali und Kohle oder mit einem vegetabiliſchen Kaliſalze in einem bedeckten Schmelztiegel

einer ſtarken Rothglühhitze ausſetzt. Daher bildet ſich dieſe Legirung auch, wenn verkohlter Brechweinſtein auf dieſe Weiſe behandelt wird, nur iſt in dieſem Falle die Legirung kohlenhaltig und ſchwarz; übrigens iſt ſie ſehr pyrophoriſch; ſie kömmt in feuchter Luft ſchnell ins Glühen, und in Waſſer geworfen, zeigt ſich eine ähnliche Verbrennungs-Erſcheinung wie bei dem reinen Kalium; in trockner und verdünnter Luft oxydirt ſich die Legirung langſam, daher kann man ſie nur in zugeſchmolzenen Röhren oder unter Petroleum gut aufbewahren. Eine ſehr kaliumreiche Legirung erhält man auch aus 50 Theilen Antimon, 40 Theilen kohlenſaurem Kali und 10 Theilen Kienruß, welche zuſammengemengt, und in einem bedeckten Tiegel der anfangenden Weißglühhitze ausgeſetzt werden. Im reinen Zuſtande iſt die Legirung des Antimons mit Kalium graulich weiß, weich, ſpröde, feinkörnig und leicht ſchmelzbar.

Auf ähnliche Weiſe verhält ſich auch das Natrium zum Antimon.

Was die Verbindungen des Antimons mit andern Metallen betrifft, ſo iſt im Allgemeinen ſo viel zu bemerken, daß ſich das Antimon mit beinahe allen Metallen ziemlich leicht zuſammenſchmelzen läßt, und daß dieſe Legirungen in der Regel weiß, ſpröde und wenig brauchbar ſind, nur die Legirung mit Blei wird als Schriftgießermetall gebraucht, weil ſie härter als Blei und zugleich ſehr leicht und fein ſchmelzbar iſt, dieſes Schriftgießermetall wird aus 3 Theilen Blei, 2 Theilen Antimon und 1 Theil Eiſen zuſammengeſchmolzen.

Schließlich iſt noch zu bemerken, daß das Antimon als ein ſehr elektronegatives Metall eine ſchwächere Affinität zu Sauerſtoff, Chlor, Brom, Jod und Fluor beſitzt, als die meiſten übrigen mehr elektropoſitiven Metalle; daher wird das Antimon aus Antimonchlorid durch Eiſen, Zink,

Kadmium, Zinn u. ſ. w. als ſchwarzes Pulver reguliniſch niedergeſchlagen.

§. 257.

Antimonoxyd, Spießglanzoxyd, Stibium oxydulatum, Oxydum stibiosum.

($\ddot{Sb}$ = 1912,904).

Dieſe auch im Mineralreiche als Weißſpießglanzerz (Antimonblüthe) vorkommende Verbindung des Antimons mit Sauerſtoff läßt ſich auf verſchiedene Weiſe, jedoch nie rein, darſtellen.

a) Durchs Verbrennen des Metalls in einem ſchief geſtellten Schmelztiegel in mäßiger Glühhitze und bei Zutritt der Luft, wobei das Antimon zu rauchen anfängt, indem ſich die ſogenannten Spießglanzblumen erheben, welche man in einer Röhre auffangen kann, und die ein antimonſaures Antimonoxyd darzuſtellen ſcheinen.

b) Durchs Röſten des gepulverten Schwefelantimons unter beſtändigem Umrühren bei Zutritt der Luft, und bei einer Temperatur, wobei das Schwefelantimon nicht zum Schmelzen kömmt. Es verdampft und verbrennt nach und nach beinahe aller Schwefel, indem ſich derſelbe als ſchwefelichte Säure verflüchtiget. Wenn man zuletzt die Maſſe bis zum Glühen erhitzt, ſo nimmt das zurückbleibende Antimonoxyd noch mehr Sauerſtoff auf, es erlangt ein kryſtalliniſches Gefüge und man erhält es als graulich weiße Nadeln, welche ebenfalls Antimonſäure enthalten. Wenn man aber das Oxyd bis zum Glühen erhitzt, bevor noch aller Schwefel oxydirt und fortgetrieben iſt, ſo ſchmilzt der Rückſtand zu Spießglanzglas, welches aus Antimonoxyd und Schwefelantimon beſteht. Da aber das rohe Schwefelantimon gewöhnlich arſenik- und

eiſenhaltig iſt, ſo läßt ſich auf dieſem Wege nie ein reines Antimonoxyd darſtellen.

c) Durchs Verpuffen gleicher Gewichtstheile Schwefelantimon und Salpeter erhält man nach dem Auswaſchen der verpufften Maſſe ein hellbraunes Pulver, welches ein mit Schwefelantimon verbundenes Antimonoxyd darſtellt, und ehemals unter dem Namen Crocus metallorum oder Crocus Antimonii in den Apotheken gebräuchlich war. Die Bereitung dieſer Verbindung gründet ſich darauf, daß, wenn man gleiche Theile Schwefelantimon und Salpeter zur Verpuffung nimmt, der Sauerſtoff der Salpeterſäure nicht zureicht, um allen Schwefel und alles Antimon zu verbrennen; nimmt man aber mehr Salpeter, ſo erzeugt ſich nebſt Antimonoxyd zugleich Antimonſäure und das Produkt wird antimonichte Säure genannt.

d) Ein etwas reineres Antimonoxyd läßt ſich mit Vortheil bereiten, wenn man feingepulvertes Schwefelantimon mit etwas Waſſer zu einen dünnen Brei mengt, hierauf bis zum Sieden erhitzt und nach und nach mit ſo viel Salpeterſäure vermiſcht, bis alles Metall oxydirt iſt, welches auf einem Filter geſammelt, und mit heißem Waſſer gut ausgewaſchen wird. Es iſt jedoch ſchwer, nach dieſer Methode allen Schwefel zu entfernen, und zugleich zu verhindern, daß nicht ein Theil des Antimons höher oxydirt wird.

e) Noch reiner erhält man das Antimonoxyd, wenn man feingepulvertes Antimon-Metall auf dieſe Weiſe mit Salpeterſäure kochend behandelt; auf 1 Theil Antimon bedarf man ungefähr 1 Theil conc. Salpeterſäure zur Oxydation des erſtern. Allein auch in dieſem Falle ſcheint ſich gerne antimonſaures Antimonoxyd (antimonichte Säure) zu bilden.

f) Statt reiner Salpeterſäure kann man auch gepulverten Salpeter und Schwefelſäure mit gleichem Erfolge anwenden; wenn man z. B. 2 Theile feingepulverten Schwefelantimons mit 1 Theil Salpeter mengt und in verdünnte Schwefelſäure trägt, welche aus 2 Theilen conc. Säure und 24 Waſſer bereitet worden iſt, und einige Zeit kocht, bis das graue Pulver weiß geworden iſt, ſo erhält man ein zwar nicht ganz reines aber doch für gewiſſe Zwecke brauchbares Präparat. Dieſes Verfahren gründet ſich darauf, daß die Schwefelſäure den Salpeter zerlegt, und die frei gewordene Salpeterſäure das Schwefelantimon oxydirt. In der Kälte wirken verdünnte Salpeter und Schwefelſäure nicht merklich auf das reguliniſche und geſchwefelte Antimon ein; allein in der Siedhitze erfolgt die Oxydation ziemlich leicht.

g) Auch die concentrirte Schwefelſäure iſt im Stande das Antimon zu oxydiren, indem ſie zum Theil als ſchwefelichte Säure entweicht, wenn man gepulvertes Antimon in einem porzellänernen Tiegel mit einer hinreichenden Menge conc. Schwefelſäure erhitzt, bis alles Metall oxydirt iſt, und keine ſchwefelichte Säure mehr entweicht. Der Rückſtand iſt aber kein reines ſondern baſiſches ſchwefelſaures Antimonoxyd, welches man erſt mit verdünntem kohlenſauren Kali von der Schwefelſäure zu befreien ſuchen muß, wobei ſich aber auch wieder antimonichtſaures Kali zu bilden ſcheint.

h) Durch Zerſetzung des Antimonchlorids mittelſt Waſſer läßt ſich ein ſehr brauchbares Antimonoxyd erhalten. Zu dieſem Zwecke kann man gepulvertes Antimon in einer hinreichenden Menge erwärmten Königswaſſers auflöſen, und die Solution in Waſſer gießen, wodurch Salzſäure und Antimonoxyd gebildet werden. Mit letzterem bleibt jedoch noch ein Theil Chlor verbunden,

welches ſich durchs Auswaſchen mit bloßem Waſſer nicht entfernen läßt.

i) Wenn man gepulvertes Schwefelantimon mit ſtarker Salzſäure erhitzt, ſo giebt dieſe ihren Waſſerſtoff an den Schwefel ab, welcher als Schwefelwaſſerſtoffgas entweicht, und das Chlor bleibt mit Antimon verbunden zurück; durch Zuſatz einer geringen Quantität Salpeterſäure wird dieſer Austauſch der Beſtandtheile ſehr befördert. Zur Darſtellung eines reinen Antimonoxydes iſt daher folgendes Verfahren eines der vortheilhafteſten: 16 Theile Schwefelantimon werden in einem Kolben oder in einer Tubulatretorte nach und nach und unter beſtändigem Erwärmen mit einem Gemiſche aus 80 bis 90 Theilen Salzſäure (von 1,162 ſpec. Gew. oder 22°. B.) nebſt 1 Thl. conc. Salpeterſäure *) übergoſſen, und damit bis zum Sieden erhitzt, bis ſich nichts mehr auflöſt, und kein Schwefelwaſſerſtoffgas mehr entwickelt. Die Auflöſung wird klar abgegoſſen, und der Rückſtand neuerdings mit Salzſäure behandelt bis alles aufgelöſt iſt. Da ſich bei dieſer Operation viel Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt, ſo muß man ſie entweder unter einem gutziehenden Rauchfange vornehmen, oder das Gas in Waſſer (oder in Kalkmilch) leiten. Die ſämmtliche klare Auflöſung gießt man in ihr 10 bis 12faches Quantum Waſſer, wäſcht das dadurch präcipitirte Antimonoxyd, welches noch etwas Chlor enthält, und unter dem Namen Algerothpulver bekannt iſt, gut mit Waſſer aus, und ſammelt es auf einem Filter. Dieſe Methode hat den Vortheil, daß das Eiſen und die übrigen Metalle, welche bei dem Schwefelantimon vorkommen können,

*) Geiger und Reimann haben gefunden, daß, wenn man zu viel Salpeterſäure nimmt, antimonichte Säure erzeugt wird.

bei der Vermiſchung mit Waſſer in der Salzſäure aufgelöſt bleiben, mithin vollſtändig entfernt werden können.

Allein jedes nach einer dieſer Methoden durchs Feuer, durch Salpeter, und durch Säuren oder Chlor erzeugte Antimonoxyd enthält entweder Schwefelantimon, oder noch einen Antheil Säure, welche ſelbſt Antimonſäure ſeyn kann, oder Chlor als baſiſches Salz in unauflöslicher Verbindung; es iſt daher kaum möglich, reines Antimonoxyd im freien Zuſtande darzuſtellen. Um die Säure oder das Chlor zu entfernen, ſucht man ſich gewöhnlich damit zu helfen, daß man das Präparat mit einer verhältnißmäßig geringen Menge ſehr verdünntem Kali oder Ammoniak digerirt, und dann vor dem Trocknen gut mit Waſſer auswäſcht.

Das im Mineralreich vorkommende, ſo wie auch das durch langſames Röſten des Schwefelantimons bei zuletzt bis zum ſtarken Glühen geſteigerter Hitze künſtlich dargeſtellte Antimonoxyd, welches eigentlich ein baſiſches antimonſaures Antimonoxyd darſtellt, erſcheint in graulichweißen Nadeln oder rhomboid. Prismen von 5,560 bis 5,600 ſpec. Gew. und ſchwachem Demantglanze. Das auf naſſem Wege aber dargeſtellte Oxyd iſt ein ſchmutzigweißes Pulver. Es hat weder Geruch noch Geſchmack, iſt aber durch Brechenerregende Eigenſchaft ausgezeichnet. Beim Erhitzen wird es gelb und ſchmilzt, und läßt ſich in einem verſchloſſenen Gefäße zu kryſtalliniſchen Oxyd ſublimiren (Flores antimonii, Nix antimonii der Alten). Durch glühende Kohle läßt es ſich leicht zu Metall reduciren. Es beſteht aus

			nach Berzelius	John Davy
2 Aq.	Sb	1612,904	84,319	85
3 „	O =	300,000	15,681	15
		1912,904	100,000	100

Mit Säuren bildet das Antimonoxyd meiſtens nur baſiſche im Waſſer unauflösliche Salze; und wenn ſich auch eine größere Menge Säure damit verbinden läßt, ſo wird das Salz durch Behandlung mit Waſſer zerſetzt, indem ſich die Säure oder ein überſaures Antimonoxyd in Waſſer auflöſt und eine baſiſche Verbindung zurückbleibt. Die meiſten Antimonſalze laſſen ſich dadurch erhalten, daß man eine geſättigte Auflöſung des Antimonchlorids mit einer geſättigten Solution des alkaliſchen Salzes derjenigen Säure zerſetzt, welche man mit dem Antimonoxyd in Verbindung bringen will. Alle dieſe Salze ſind dadurch ausgezeichnet, daß ſie ſehr emetiſch wirken, und mit Schwefelwaſſerſtoff orangerothes Schwefelantimon-Hydrat geben.

Das ſchwefelſaure Antimon löſt ſich zwar in conc. Schwefelſäure auf, allein bei Verdünnung mit Waſſer ſchlägt ſich ein weißes baſiſches Sulfat unauflöslich nieder, welches nach Soubeiran 82,01 Proc. $\dddot{Sb}$ und 17,99 $\dddot{S}$ enthält.

Das phosphorſaure Antimon ſcheint ſich auf ähnliche Weiſe zu verhalten.

Das ſalpeterſaure Antimon enthält nach Bucholz 84 2/3 Proc. $\underline{\dddot{Sb}}$ und 15 1/3 $\underline{\dddot{N}}$. Durch Waſſer wird es auf die oben erwähnte Weiſe zerlegt; in der Glühhitze verwandelt es ſich nach Berzelius in antimonichte Säure.

Ein kohlenſaures Antimon ſcheint nicht beſtehen zu können.

Das oxalſaure Antimon iſt nach Bergman körnig, in Waſſer ſchwerauflöslich.

Mit ſaurem oxalſaurem Kali verbindet ſich das Antimonoxyd zu einem dem Brechweinſtein analogen im Waſſer auflöslichen und nadelförmig kryſtalliſirbaren Salze.

Weinſteinſaures Antimonoxyd bildet ſich nach Bergman durch Auflöſung des Antimonoxyds oder Algarothpulvers in Weinſteinſäure, und kryſtalliſirt nur undeutlich.

Weinſteinſaures Antimonkali. Dieſes Salz iſt unter allen Sauerſtoffſalzen des Antimons bei weitem das wichtigſte und bekannteſte. Es wurde von Hadrian Mynſicht im 17ten Jahrhundert entdeckt und in den Arzneiſchatz eingeführt. Wegen ſeiner Anwendung wird es gewöhnlich Brechweinſtein, Tartarus emeticus genannt; es hat aber in der neuen Zeit noch verſchiedene andere Namen erhalten, z. B. Tartarus stibiatus, Tartarus antimoniatus, Tartaris antimonii, Antimonium tartarisatum, Tartarus kalico stibicus, Tartaras oxydi stibii et potassae, Tartaras lixirae stibiatus u. ſ. w.

Am beſten bereitet man den Brechweinſtein dadurch, daß man gleiche Theile reines Antimonoxyd und gepulverten Weinſtein, oder 10 Theile Algarothpulver mit 12 1/2 Weinſtein in einem Kolben oder in einer Porzellänſchaale mit dem 5 bis 6fachen Gewichte deſt. Waſſer unter öfterm Umrühren etwa eine halbe Stunde lang in Digeſtion ſetzt, hierauf das Ganze in noch einmal ſo viel kochendem Waſſer auflöſt, filtrirt und zur Kryſtalliſation befördert.

Der Brechweinſtein kryſtalliſirt ſehr leicht in Pyramyden, welche bisweilen wie Tetraeder, bisweilen wie Octaeder erſcheinen, nach Brooke aber eine rhomboidaliſche Baſis haben. Er iſt durchſcheinend, und ungefärbt; an der Luft wird er bald trübe, weiß, emailartig; ſein Geſchmack iſt anfangs ſchwach ſüßlich, dann eckelhaft metalliſch. Bei mittlerer Temperatur fodert er 14 Theile Waſſer zur Auflöſung, vom kochenden Waſſer aber kaum 2 Theile; die

Auflöſung röthet das Lakmus. Durch Alkalien wird aus der Brechweinſteinauflöſung nur ein geringer Theil des Antimonoxyds niedergeſchlagen; Säuren hingegen, z. B. Schwefelſäure, Salpeterſäure, Salzſäure, Weinſteinſäure, auch Gerbeſtoff und verſchiedene gerbeſtoffähnliche Extractivſtoffe zerſetzen den Brechweinſtein und geben reichliche weiße Niederſchläge, welche ſich wie baſiſche Antimonſalze verhalten. Eſſigſäure giebt aber keine Trübung.

Der Brechweinſtein beſteht aus

		nach Göbel	Wallquiſt	Thénard	Drapiez
1 Äq.	Antimonoxyd	41,4	42,99	38	37
1 „	Kali	10,5	13,26	16	19
2 „	Weinſäure	45,5	38,61	34	39
2 „	Waſſer	3,2	5,14	—	5
		100,6	100,00	88	100

Die baſiſchen Antimonſalze ſcheinen zum Theil in den ätzenden Alkalien auflöslich zu ſeyn, wenigſtens wird von dem Algarothpulver ein Theil im ätzenden Ammoniak und in Kalilauge aufgelöſt.

§. 258.

Antimonichte Säure, Acidum stibiosum ($\ddot{S}b$ = 1006,452).

Wenn das Antimonoxyd mit Salpeterſäure erhitzt und geglüht wird, ſo nimmt es nach Berzelius noch mehr Sauerſtoff auf und erlangt dadurch die Eigenſchaft einer Säure, welche dieſer Chemiker antimonichte Säure nennt. Man erhält ſie auch ohne Salpeterſäure, wenn das Antimonoxyd beim Zutritt der Luft bis zur Verflüchtigung erhitzt wird; ſo alſo auch beim Röſten des Schwefelantimons; endlich auch, wenn eine alkaliſche Subſtanz in der Glühhitze auf das Antimonoxyd einwirkt.

Im reinen und freien Zuſtande iſt die antimonichte Säure weiß, beim Erhitzen nimmt ſie eine gelbe Farbe an, ſie iſt unſchmelzbar und feuerbeſtändig, ſie läßt ſich weit ſchwieriger zu Metall reduciren, als das Antimonoxyd. In einem Tiegel mit ätzendem oder kohlenſaurem Kali geſchmolzen, verbindet ſie ſich damit, und bildet bei hinreichendem Alkali eine in Waſſer auflösliche Verbindung, woraus ſtärkere Säuren die antimonichte Säure als Hydrat mit weißer Farbe niederſchlagen. In dieſem Zuſtande röthet ſie das Lakmus und enthält 5,26 Proc. Waſſer. Als Hydrat wird ſie von der Salzſäure aufgelöſt, bei Verdünnung der Auflöſung mit Waſſer ſchlägt ſie ſich nach einiger Zeit daraus wieder nieder. In Schwefelſäure iſt ſie weniger auflöslich; in Salpeterſäure gar nicht. Vom Schwefelwaſſerſtoff wird ſie dem Goldſchwefel ähnlich niedergeſchlagen.

Die antimonichte Säure beſteht aus

			nach Berzelius		Thénard
1 Äq.	Sb	=	806,452	80,127	80
2 „	O	=	200,000	19,873	20
			1006,452	100,00	100

Wenn man 4 Thle antimonichte Säure mit 3 Theilen Antimon innig mengt, und in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde lang glüht, ſo verwandelt ſie ſich im Antimonoxyd.

§. 259.

Antimonſäure, Acidum stibicum ($\overline{\overline{Sb}}$ = 2112,904).

Dieſe ebenfalls von Berzelius zuerſt genau unterſuchte Oxydationsſtufe des Antimons bildet ſich am beſten, wenn Antimonoxyd, oder Schwefelantimon, oder auch metalliſches Antimon mit einer hinreichenden Menge Salpeter oder chlorſaurem Kali verpufft wird; auf einen Theil

deſſelben ſind ungefähr 4 bis 6 Thle Salpeter nöthig. Nach Berzelius kann ſie auch im freien Zuſtande erhalten werden, wenn man Antimon in Königswaſſer auflöſt, die Auflöſung bis zur Trockne abdampft, hierauf mit conc. Salpeterſäure verſetzt und damit ſo lange erhitzt, bis alle Salpeterſäure verdampft iſt, wobei jedoch die Hitze nicht bis zum Glühen getrieben werden darf.

So dargeſtellt erſcheint ſie als ein blaßgelbes oder gelblich weißes Pulver, welches, wenn es noch Salpeterſäure zurückhält, eine dunkelgelbe Farbe beſitzt. Sie iſt im Waſſer unauflöslich geſchmacklos, in kohlenſauren Alkalien auf naſſem Wege unauflöslich; in der Glühhitze aber treibt ſie die Kohlenſäure aus, und verbindet ſich mit dem Kali. Vom ätzenden Kali wird ſie auch ſchon auf naſſem Wege in der Siedhitze aufgelöſt. So iſt alſo das durch Verpuffen des Antimons oder Schwefelantimons erzeugte antimonſaure Kali bei überſchüſſiger Baſis in Waſſer auflöslich. Die Auflöſung reagirt aber ſtets alkaliſch, und ſucht man ſie mit einer Säure zu ſättigen, ſo ſchlägt ſich die Antimonſäure als Hydrat, oder ſaures Antimoniat in Geſtalt eines weißen Pulvers nieder, welches 5,09 Proc. Waſſer enthält, das Lakmus röthet, und von ätzenden Alkalien auch ohne Erwärmung aufgelöſt wird. Sonſt war dieſes Hydrat der Antimonſäure unter dem Namen Materia perlata bekannt. Auch in Salzſäure iſt das Hydrat der Antimonſäure auflöslich, und die Auflöſung läßt ſich mit Waſſer verdünnen ohne getrübt zu werden; mit Schwefelwaſſerſtoff giebt ſie einen pomeranzengelben Niederſchlag (Goldſchwefel). In der Glühhitze verliert die Antimonſäure Sauerſtoff, und wird zur antimonichten Säure.

Die Antimoniumſäure beſteht aus

			nach Berzelius		Thénard.
2 Äq.	Sb	=	1612,904	76,34	68
5 .	O	=	500,000	23,66	32
			2112,904	100,00	100

Die antimonſauren Alkalien ſind entweder baſiſch und im Waſſer auflöslich, oder ſauer und im Waſſer unauflöslich. Wenn man das ſogenannte Antimonium diaphoreticum durch Verpuffung von 4 Theilen reguliniſchen Antimon oder Schwefelantimon und 10 Theilen Salpeter bereitet, und die Maſſe hierauf zu Pulver zerreibt, zuerſt mit kaltem Waſſer auswäſcht, um das unzerſetzte ſalpeterſaure Kali zu entfernen, dann mit kochendem Waſſer behandelt, ſo erhält man eine Auflöſung von baſiſchem antimonſauren Kali, welches zur Trockne abgedampft weiß, und an der Luft feucht werdend iſt, und einen Beſtandtheil vom Nitrum antimoniatum älterer Pharmacopöen ausmacht. Ich habe gefunden, daß dieſes Salz nach und nach Kohlenſäure aus der Luft anzieht, und daß die Antimonſäure dadurch als weißes Pulver (wahrſcheinlich als einfaches oder ſaures antimonſaures Kali) ausgeſchieden wird. Nach der Behandlung der verpufften Maſſe mit kochendem Waſſer bleibt ein ſaures antimonſaures Kali als weißes Pulver zurück, welches unter dem Namen Antimonium diaphoreticum ablutum in der Medicin gebräuchlich iſt, und nach Berzelius aus 10,2 Proc. Kali und 89,8 Antimonſäure, alſo aus $\dot{K}l\,\ddot{\breve{S}}b^{2}$ beſteht.

Nach der Beobachtung dieſes Chemikers beſitzen einige antimonſaure Metallſalze vorzüglich das Antimoniat des Kupferoxyds, Kobaltoxyds und Zinkoxyds die Eigenſchaft, bei gelindem Glühen eine lebhafte Feuererſcheinung, wie wenn eine Verbrennung ſtatt fände, zu zeigen, ohne dabei eine Gewichts-Veränderung zu erleiden; das Antimoniat nimmt dadurch eine hellere Farbe an, und verliert die Eigenſchaft von Säuren angegriffen zu werden. Die Erſcheinung gründet ſich alſo offenbar auf eine innigere Durchdringung der Beſtandtheile, welche bei einer höhern Temperatur ſtatt findet *).

*) Man trifft bisweilen in Apotheken ein Antimonium diaphoreticum, welches nicht weiß, ſondern gelb iſt, und antimonſau-

§. 260.

Antimonchlorid, Spießglanzbutter, Butyrum Antimonii ($SbCl^3$ = 1470,427).

Dieſes Präparat, welches auch Oleum Antimonii, Causticum antimoniale, ſalzſaures Spießglanzoxyd genannt worden iſt, wird nach einer ſehr alten Methode entweder dadurch erhalten, daß man 2 Theile Schwefelantimon mit 5 Theilen Queckſilberchlorid (ätzend. Queckſilberſublimat) vermengt, das Pulver in eine weithalſige kurzabgeſprengte Retorte bringt, welche mit einer trocknen Vorlage verſehen iſt, und ſo lange erhitzt, bis ſich nichts mehr verflüchtiget. Durch Austauſch der Beſtandtheile verflüchtiget ſich zuerſt das Antimonchlorid, welches als eine dickliche butterähnliche Maſſe in die Vorlage übergeht, und zuletzt ſublimirt ſich Schwefelqueckſilber (Zinnober), welches die Alten auf dieſe Weiſe gewonnen, Cinnabaris Antimonii genannt haben. Oder man kann ſtatt Schwefelantimon 3 Theile metalliſchen Antimons mit 8 Theilen ätz. Queckſilberſublimat auf gleiche Weiſe der Deſtillation unterwerfen, wobei man Antimonchlorid und Queckſilber erhält. Mit Silberchlorid (Hornſilber) würde man ein ähnliches Reſultat erhalten, wie mit Queckſilberchlorid. Wenn man Chlorgas über erhitztes Schwefelantimon leitet, ſo erhält man Chlorſchwefel und Antimonchlorid; da erſterer flüchtiger iſt, ſo kann man durch Verdampfung deſſelben letzteres ebenfalls rein erhalten. Durch Auflöſung des Antimons in Königswaſſer (aus 4 Theilen Salzſäure und 1 Theil Salpeterſäure) oder des Antimon-

res Eiſenoxyd enthält, ohne daß man im Stande iſt mit Salzſäure das Eiſenoxyd auszuziehen; dieſes rührt alſo wahrſcheinlich daher, daß zur Darſtellung dieſes Präparats ein eiſenhaltiges Schwefelantimon, und beim Verpuffen eine ſo ſtarke Hitze angewendet worden war, daß die erwähnte innige Verbindung der Antimonſäure mit Eiſenoxyd ſtattfinden konnte.

oxyds in Salzſäure erhält man Antimonchlorid mit Salzſäure und Waſſer verbunden; eben ſo wenn man Schwefelantimon in Salzſäure auflöſt, wobei ſich der Schwefel mit dem Waſſerſtoff der Säure als Schwefelwaſſerſtoffgas verflüchtiget; oder wenn man ein Gemenge aus 1 Theil Antimonoxyd und 3 Theilen Kochſalz in einer Retorte mit 2 1/2 Theilen conc. Schwefelſäure und 1 Theil Waſſer übergießt und der Deſtillation unterwirft. In dieſem Falle wird durch Schwefelſäure aus dem Kochſalze Hydrochlorſäure entwickelt, wovon ein Theil ſeinen Waſſerſtoff an den Sauerſtoff des Antimonoxyds abgiebt, und das Chlor mit dem Metalle vereiniget und ein Chlorid erzeugt, welches ſich in der wäſſerigen Salzſäure auflöſt und damit in die Vorlage übergeht. Durch mäßiges Erwärmen läßt ſich der größere Antheil der Säure nebſt dem Waſſer verflüchtigen, ſo daß das Antimonchlorid in einem concentrirtern Zuſtande zurück bleibt, bei ſtärkerer Hitze wird aber auch dieſes verflüchtiget.

Das reine Antimonchlorid ſtellt eine durchſcheinende farbeloſe feſte kryſtalliniſche Maſſe dar, welche bei mäßigem Erwärmen zuerſt weich wie Butter und dann flüſſig von öliger Conſiſtenz wird, an der Luft ſtark raucht, und Waſſer anzieht, und ſo nach und nach zu einem tropfbaren Hydrate zerfließt. Bei ſtärkerer Hitze läßt es ſich ſehr leicht und vollſtändig verflüchtigen. Auf organiſche Subſtanzen wirkt es ſehr ätzend. Es beſteht aus

			nach H. Roſe	Göbel	J. Davy
1 Aq.	Sb	= 806,452	53,27	54,98	60,42
3 „	Cl	= 663,975	46,73	45,02	39,58
		1470,427	100,00	100,00	100,00

Mit Salzſäure läßt ſich das Antimonchlorid in allen Verhältniſſen miſchen, es bildet damit eine blaßgelbe, klare, tropfbare Flüſſigkeit, welche jetzt ſtatt Spießglanzbutter als

Ätzmittel gebraucht wird. Auch mit 1 Äq. Waſſer läßt es ſich, beſonders wenn Salzſäure dabei iſt, miſchen ohne eine Zerſetzung zu erleiden, wenn man es aber mit einer gröſſern Menge Waſſer miſcht, ſo wird es zerſetzt, indem ſich der größere Antheil des Chlors mit Waſſerſtoff zu Salzſäure verbindet, etwas Antimonchlorid auflöſt und mit Waſſer miſcht, vereiniget ſich das Antimon mit dem Sauerſtoffe des zerſetzten Waſſers und fällt als Antimonoxyd, jedoch ebenfalls mit einem Antheil Antimonchlorid verbunden, nieder, und ſtellt dasjenige Präparat dar, welches noch immer den alten Namen Algarothpulver (Pulvis Algaroth) führt.

Mit Chlor läßt ſich das Antimonchlorid ebenfalls in allen Verhältniſſen miſchen. Eine Verbindung von 40,56 Proc. Antimon, mit 59,44 Chlor, alſo ein $Sb\,Cl^5$, erhielt Heinr. Roſe als er Chlorgas über gelinde erhitztes metalliſches Antimon leitete. Das Produkt war eine klare, nur ſchwach gelblich gefärbte, ſehr flüchtige Flüſſigkeit, welche einen ſehr empfindlichen unangenehmen Geruch beſaß, an der Luft ſtark rauchte, Waſſer anzog, und ſich dadurch anfänglich in eine weiße kryſtalliniſche Maſſe verwandelte, welche ſpäter zerfloß. Mit mehr Waſſer vermiſcht, zerſetzte ſich dieſes Hyperchlorid des Antimons in Salzſäure und Antimonſäure.

§. 261.

Schwefelantimon, Grauſpießglanzerz, rohes Spießglanz, Antimonium crudum, Sulphuretum stibii ($Sb^2S^3 = 2216{,}399$).

Dieſes natürlich vorkommende und meiſt mit Schwefelarſenik, Schwefelblei und Schwefeleiſen verunreinigte Schwefelantimon läßt ſich im reinen Zuſtande auch künſtlich darſtellen, wenn man 7 bis 8 Thle Antimon mit 3 Thln

Schwefel mengt, und unter einer Lage Kochſalz, um die Luft abzuhalten, und in einem bedeckten Tiegel zuſammenſchmilzt.

Das Schwefelantimon kömmt im Mineralreiche in ſehr anſehnlichen rhomboidalen Prismen kryſtalliſirt vor. Auch das durchs Ausſchmelzen gereinigte oder künſtlich bereitete Schwefelantimon ſtellt eine Zuſammenhäufung von Prismen dar, und beſitzt daher ſtrahlig kryſtalliniſches Gefüge; es hat Metallglanz, eine bleigraue Farbe, ein ſpec. Gew. von 4,600 bis 4,700, giebt ein ſchwarzgraues Pulver, iſt leicht ſchmelzbar, kocht in ſtarker Glühhitze, und läßt ſich bei abgehaltener Luft vollſtändig ſublimiren. Es beſteht aus

	nach Berzelius	J. Davy	Vauquelin	Prouſt.
2 Äq. Sb =	1612,904	72,8	74,16	75	75,1
3 „ S =	603,495	27,2	25,84	25	24,9
	2216,399	100,0	100,00	100	100,0

An der Luft erhitzt, verbrennt es und verwandelt ſich in ſchwefelichte Säure, welche ſich verflüchtiget, und in Antimonoxyd, welches zurückbleibt; darauf gründet ſich die Bereitung des Antimonoxyds durchs Röſten (Spießglanzaſche), gewöhnlich aber bleibt ein Antheil des unzerſetzten Schwefelantimons mit zurück, und läßt ſich mit dem Antimonoxyde zu einem durchſichtigen hyacinthrothen Glaſe zuſammenſchmelzen. Wird aber das Röſten zu lange, und bei zu ſtarker Hitze fortgeſetzt, ſo zieht ein Theil des Antimons noch mehr Sauerſtoff an, und verwandelt ſich in antimonichte Säure, wodurch das Oxyd an Schmelzbarkeit verliert. Durch erhitzte Salpeterſäure wird das Schwefelantimon gleichfalls in Antimonoxyd verwandelt, wobei ſich der Schwefel zum Theil abſcheidet und zum Theil zu Schwefelſäure oxydirt.

Waſſerſtoffgas über glühendes Schwefelantimon geleitet, verwandelt ſich in Schwefelwaſſerſtoffgas und hinter-

läßt Antimon-Metall (Heinr. Roſe). Auch Kohle iſt in ſtarker Glühhitze im Stande, das Antimon auszuſcheiden, indem ſie ſich mit dem Schwefel verbindet.

Wird das Schwefelantimon auf naſſem Wege aus Antimonchlorid oder Brechweinſtein mit Schwefelwaſſerſtoff erzeugt, ſo erhält man es, als dunkelorangerothen Niederſchlag, welcher nach dem Trocknen eine dem Colcothar ähnliche Farbe und nach Geiger nicht mehr als 3 Procent Waſſer enthält. Bei mäßigem Erhitzen verliert dieſer Niederſchlag ſein Waſſer und ſchmilz dann zu grauen Schwefelantimon zuſammen, welches von dem natürlichen durchaus nicht verſchieden iſt.

Mit Schwefel läßt ſich das Schwefelantimon in allen Verhältniſſen zuſammen ſchmelzen; bei ſtärkerer Hitze läßt ſich indeſſen der Schwefelüberſchuß wegdeſtilliren, ſo daß im Rückſtande wieder das gewöhnliche ſtrahliche Schwefelantimon bleibt. Auf naſſem Wege laſſen ſich ſehr leicht zwei höhere Schwefelungsſtufen darſtellen, welche in ſtöchiometriſcher Hinſicht der antimonichten Säure und der Antimonſäure entſprechen. Wenn man nämlich dieſe Säuren in Salzſäure auflöſt, oder auch nur in Waſſer vertheilt, und einige Zeit lang Schwefelwaſſerſtoffgas hineingehen läßt, ſo erhält man hellerorangefarbige, leichte und fein zertheilte Niederſchläge, wovon der mit antimonichter Säure erzeugte beſteht aus

				nach Heinr. Roſe	
1 Äq.	Sb	=	806,452	66,14	bis 66,55
2 „	S	=	402,330	33,86	— 33,45
			1208,782	100,00	100,00

Der mit Antimonſäure erzeugte Niederſchlag aber beſteht aus

2 Äq.	Sb	=	1612,904	61,61
5 „	S	=	1005,825	38,39
			2618,729	100,00

Dieſe letztere Schwefelungsſtufe iſt unter dem Namen **Goldſchwefel** (Sulphur Antimonii auratum) bekannt, und wird zum mediciniſchen Gebrauche gewöhnlich nach verſchiedenen Vorſchriften bereitet, welche meiſtens darauf hinauslaufen, daß man gleiche Theile Schwefelantimon und Schwefel als feines Pulver genau zuſammen mengt, und entweder in einer hinreichenden Menge kochender ätz. Kalilauge auflöſt, und daraus mit verdünnter Schwefelſäure wieder niederſchlägt, oder zuerſt mit einer angemeſſenen Menge trocknem kohlenſauren Kali auf 1 Thl Sb^2S^3 + 1 Thl S 3 Thle $\dot{K}l\,\ddot{C}$) zuſammenſchmilzt, die geſchmolzene Maſſe in kochendem Waſſer auflöſt und hierauf ebenfalls mit verdünnter Schwefelſäure niederſchlägt; wobei ſich aber wegen des beträchtlichen Überſchuſſes an Schwefel eine große Menge Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt, indem nämlich die Auflöſung in Waſſer nur dadurch ſich bilden und erhalten kann, daß ſich Antimon, Schwefelkalium mit Schwefelüberſchuß (antimongeſchwefeltes Schwefelkalium) bildet, welches durch Schwefelſäure unter Waſſerzerſetzung in Schwefelwaſſerſtoff, ſchwefelſaures Kaliumoxyd, und Goldſchwefel zerlegt wird. Nach Buchholz u. Trommsdorf kann der Goldſchwefel auch dadurch bereitet werden, daß man 8 Theile ſchwefelſaures Kali mit 1 Theil Schwefel, 3 Thlen Schwefelantimon und 1 1/2 Theil feinem Kohlenpulver, oder noch beſſer nach Geiger 24 Theile doppelſchwefelſaures Kali mit 12 Theilen Schwefelantimon und 4 1/2 Theilen Kohlenpulver genau vermengt, in einem Tiegel bis zur vollkommenen Desoxydation des ſchwefelſauren Kali und gleichartigen Vereinigung ſchmilzt, die Maſſe dann in kochendem Waſſer auflöſt und daraus den Goldſchwefel mit verdünnter Schwefelſäure fällt. Geiger hat gefunden, daß dieſer officinelle Goldſchwefel 73 Proc. Schwefelantimon, 16 Schwefel und 11 Waſſer alſo ebenfalls Sb^2S^5 mit 3 Äq. Waſſer vereiniget enthält. Beim Erhitzen ſchmilzt

der Goldſchwefel ſehr leicht, es verflüchtiget ſich aus ihm alles Waſſer und der Schwefelüberſchuß, ſo daß nur das graue Schwefelſpießglanz im Rückſtande bleibt.

Zu den Metalloiden und elektropoſitiven Metallen, z. B. Eiſen, Zink, Kadmium, Zinn, Kupfer, Blei ꝛc. und zu ihren Oxyden verhalt ſich das Schwefelantimon, ſo wie auch der Goldſchwefel, auf ähnliche Weiſe wie das Schwefelarſenik; werden dieſe Körper im reguliniſchen Zuſtande damit zuſammen geſchmolzen, ſo theilt ſich der Schwefel zwiſchen denſelben, ſo daß antimongeſchwefelte Schwefelmetalloide und Schwefelmetalle gebildet werden, welche alle mehr oder weniger ſchmelzbar ſind. Die antimongeſchwefelten Schwefelmetalloide ſind in Waſſer auflöslich und werden von Säuren auf gleiche Weiſe zerſetzt, wie die analogen arſenikgeſchwefelten Verbindungen. Wird das Schwefelantimon mit Alkalien und andern baſiſchen Oxyden zuſammengeſchmolzen, ſo wirft ſich ihr Sauerſtoff auf einen Theil des Schwefels, wodurch eine antimongeſchwefelte Verbindung mit weniger Schwefel und ein hypoſchweflichtſaures und ſchwefelſaures Salz gebildet wird. Dergleichen Verbindungen ſind z. B. die Spießglanz-Schwefelleber (Hepar Antimonii) durchs Zuſammenſchmelzen eines Gemenges aus 2 Theilen Schwefelantimon und 1 Theil kohlenſauren Kali bereitet; der Spießglanz-Schwefelkalk (Calcaria sulphurato stibiata) durchs Zuſammenglühen eines Pulvers aus 1 Theil Schwefelantimon, 1 Theil Schwefel und 4 Theilen kohlenſauren Kalk, oder aus 1 Theil Antimonmetall mit 2 Theilen Schwefel und 8 Theilen kohlenſauren Kalk bereitet u. ſ. w.

Ähnliche antimongeſchwefelte Verbindungen laſſen ſich mit allen übrigen Alkalien und alkaliſchen Erden darſtellen. Werden dieſe auf trockenem Wege erzeugten Verbindungen mit deſtillirtem Waſſer behandet, ſo löſt ſich eine

antimongeſchwefelte Verbindung mit Überſchuß an Baſis (wenn dieſe auch Kalk oder Baryt iſt) in Waſſer auf, und eine antimongeſchwefelte Verbindung mit Überſchuß an Metall bleibt gewöhnlich im Rückſtande.

Eine ähnliche antimongeſchwefelte Verbindung läßt ſich auch darſtellen, wenn man fein gepulvertes Schwefelantimon mit ätzender Kalilauge kocht, wobei gleichfalls ein Theil des Kaliums ſeinen Sauerſtoff an einen Theil Schwefel abgiebt, und ſich dagegen mit dem Schwefelantimon auf einer niedrigern Schwefelungsſtufe verbindet. Nimmt man, ſtatt ätzendem, kohlenſaures Kali oder Natron, ſo trübt ſich die heiß durchgeſeihte rothbraune Auflöſung beim Erkalten, und es ſchlägt ſich ein zartes braunes Pulver nieder, welches ſeit Glaubers Zeiten (im 17ten Jahrhundert) unter dem Namen Mineralkermes (Kermes minerale) bekannt iſt. Denſelben Kermes erhält man auch, wenn man 2 Theile Schwefelantimon mit 1 Theil kohlenſauren Kali in einem bedeckten Tiegel zuſammen ſchmilzt, dieſe Spießglanzſchwefelleber dann ausgießt, nach dem Erſtarren pulveriſirt, und in 8 bis 10 Theilen kochenden Waſſers auflöſt, die Solution heiß durch Leinwand ſeiht, und in lauwarmes Waſſer laufen läßt. Beim Erkalten der Flüſſigkeit ſchlägt ſich daraus eine bedeutende Menge Mineralkermes nieder. Einige Chemiker halten denſelben für nichts anders, als für Schwefelantimon auf naſſem Wege erzeugt, allein ich habe ſchon vor mehreren Jahren gezeigt, daß mittelſt Weinſteinſolution Antimonoxyd daraus ausgezogen wird, und daß ſich der Mineralkermes verhält wie eine Verbindung von 2 Aq. Schwefelantimon mit 1 Aq. Antimonoxyd und 4 Aq. Waſſer, welches aber größtentheils nur hygroſcopiſch zu ſeyn ſcheint. Daſſelbe Reſultat erhielt einige Jahre ſpäter auch Henry d. jüng. in Paris, indem er zeigte, daß der durchs Kochen des Schwefelantimons mit kohlenſaurem Natron bereitete Mineralkermes beſteht aus

Schwefelantimon	63,137
Antimonoxyd	27,263
Waſſer	9,611
	100,011

wobei aber der Waſſergehalt zu groß angegeben iſt.

Der Unterſchied zwiſchen rothem Schwefelantimon auf naſſem Wege erzeugt und Mineralkermes läßt ſich übrigens leicht finden, wenn man eine Probe davon in einer zugeſchmolzenen Glasröhre erhitzt. Das rothe Schwefelantimon giebt ſehr wenig Waſſer von ſich, ſchmilzt ungemein leicht, läßt ſich bei verſtärkter Hitze ſublimiren und erſcheint nach dem Erkalten als graues ſtrahliges Schwefelantimon; der braune Mineralkermes hingegen, giebt beim Erhitzen bei weitem mehr Waſſer von ſich, ſchmilzt nur ſchwierig, verflüchtiget ſich nur zum Theil; beſitzt nach dem Erkalten eine röthliche Farbe, und verhält ſich wie das Rothſpießglanzerz, welches nach Heinr. Roſe aus 69,86 Proc. Schwefelantimon und 30,14 Antimonoxyd, oder aus 76,25 Antimon 19,02 Schwefel und 4,73 Sauerſtoff beſteht.

In der Flüſſigkeit, woraus ſich der Mineralkermes abgeſchieden hat, befindet ſich noch antimongeſchwefeltes Kalium oder Natrium aufgelöſt, ſo daß man daraus mittelſt einer Säure rothes Schwefelantimon-Hydrat niederſchlagen kann. Dieſer Umſtand macht es erklärlich, warum der Mineralkermes nebſt Antimon und Schwefel auch Sauerſtoff enthält; ein Theil des Kali oder Natrons ſcheint nämlich ſeinen Sauerſtoff an einen Theil des Schwefelantimons abzugeben, und ſich dagegen mit Schwefel zu verbinden, um als antimongeſchwefeltes Schwefelkalium in der Auflöſung zu bleiben.

Das Schwefelantimon kann ſich übrigens noch mit einem größern Antheile Antimonoxyd und zwar in allen

Verhältniſſen verbinden, und damit diejenigen Präparate darſtellen, welche unter den Namen **Vitrum Antimonii**, und **Crocus Antimonii** (Crocus metallorum) ſchon längſt bekannt ſind. Das Spießglanzglas erhält man, wie ſchon oben bemerkt wurde, wenn die durchs Röſten erzeugte Spießglanzaſche bei hinreichender Glühhitze zuſammengeſchmolzen und auf eine kalte Fläche ausgegoſſen wird; man kann es auch ſo darſtellen, daß man etwa 20 bis 30 Theile Antimonoxyd mit 1 Theil Schwefelantimon zuſammen ſchmilzt, und ausgießt. Der ſogenannte **Metallſafran** endlich wird gewöhnlich ſo bereitet, daß man gleiche Theile Schwefelantimon und Salpeter genau zuſammen mengt, und in einem eiſernen Gefäße anzündet, worauf eine lebhafte Verpuffung erfolgt; die verpuffte Maſſe, welche ſonſt ebenfalls mit dem Namen Hepar Antimonii bezeichnet worden war, hierauf zu Pulver zerreibt, mit heißem Waſſer auswäſcht, wobei ebenfalls antimongeſchwefeltes Schwefelkalium aufgelöſt wird, endlich das unauflösliche zurückbleibende braungelbe Pulver ſammelt und trocknet. Wird dieſer Crocus Antimonii, welcher ſich durch einen größern Sauerſtoffgehalte vom Mineralkermes unterſcheidet, in einem bedeckten Tiegel zum Glühen erhitzt, ſo ſchmilzt er ebenfalls zu Spießglanzglas. Die Bildung deſſelben gründet ſich darauf, daß beim Verpuffen der größere Antheil des Schwefelantimons oxydirt und in Antimonoxyd und Schwefelſäure verwandelt wird, daß aber, da der Salpeter zur Oxydation des Ganzen nicht hinreicht, der noch übrige Antheil des Schwefelantimons theils mit dem Antimonoxyde und theils mit dem Kali des zerſetzten Salpeters in Verbindung tritt, und ſo einerſeits unauflöslichen Crocus Antimonii, und anderſeits auflösliches antimongeſchwefeltes Schwefelkalium bildet.

Das Antimon kann ſich übrigens nicht bloß mit Schwefel und einem elektropoſitiven Metalle, mit Schwefel

und Sauerſtoff, ſondern auch mit Schwefel und Chlor, Brom und Jod zugleich verbinden. Eine ſolche Verbindung aus 23,3 Proc. Antimon mit 8,9 Schwefel und 67,9 Jod hat Henry in prächtig rothen glänzenden durchſichtigen kryſtalliniſchen Blättchen erhalten, als er gleiche Theile Schwefelantimon und Jod zuſammen einer Sublimation unterwarf.

§. 262.

Tellur, Sylvan (Te = 806,452).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes ſehr ſeltene Metall iſt bisher nur in Siebenbürgen und zum Theil auch in Ungarn und Norwegen angetroffen worden, und zwar im gediegenen Zuſtande mit Selen, Blei, Eiſen, Wismuth, Silber, Gold verbunden, nämlich als ſogenanntes Schrifterz (mit Gold und Silber verbunden), als Weißtellur (mit Gold, Blei und Silber und wie es ſcheint auch mit Selen verbunden), als Blättertellur (mit Blei, Gold, Silber, Kupfer und Schwefel oder wahrſcheinlicher Selen), als gediegen Tellur (mit Eiſen, Wismuth u. Selen). Müller von Reichenſtein zeigte im Jahre 1782, daß dieſe ſiebenbürgiſchen Erze ein neues Metall enthalten, welches Klaproth i. J. 1798 gleichfalls als eigenthümlich beſtättigte und mit dem Namen Tellurium bezeichnete. Die Koſtbarkeit und Seltenheit der Tellurerze macht, daß ſich auſſer dieſen beiden Chemikern ſeitdem nur wenige, nämlich H. Davy, Berzelius und Fiſcher und zwar auch nicht umfaſſend genug damit beſchäftigen konnten.

Darſtellung. Klaproth hat zur Darſtellung des Tellurs dasjenige Erz gewählt, welches jetzt gediegen Tellur genannt wird, und über 92 Proc. Tellur mit Eiſen und etwas Gold verbunden enthält. Er löſte es in Königswaſſer aus 6 Thlen Salzſäure und 3 Thlen Salpeterſäure, miſchte hierauf die etwas mit Waſſer verdünnte Auflöſung

mit ätz. Kali, bis der weiße Niederſchlag, der ſich zuerſt zeigte, wieder aufgelöſt war, und nur das Eiſenoxyd unaufgelöſt zurückblieb. Die alkaliſche Auflöſung wurde filtrirt und mit Salpeterſäure neutraliſirt, wobei das Telluroxyd niedergeſchlagen wurde. 100 Theile von dem gewaſchenen und getrockneten Telluroxyde wurden mit 9 Theilen Kohlenpulver gemengt und in einer gläſernen Retorte im Sandbade zum Glühen erhitzt, wobei das Tellur leicht reducirt und zum Theil ſublimirt werden konnte. Berzelius bemerkt, daß, wenn das Telluroxyd kalihaltig war, das daraus dargeſtellte Metall leicht Kalium enthalten kann, welches durchs Umſchmelzen mit Telluroxyd entfernt wird.

Eigenſchaften. Das Tellur iſt dem Antimon ähnlich, zinnweiß, ins Bleigraue ſich neigend; es hat ſtarken Metallglanz, ein blätteriges Gefüge, und kann nach dem Schmelzen bei langſamem Erkalten leicht kryſtalliniſch erhalten werden. Es iſt ſehr ſpröde, leicht zerreiblich, von 6,115 ſpec. Gewichte, und ſehr luftbeſtändig. Es iſt etwas leichter ſchmelzbar als Antimon und etwas ſchwieriger als Blei, und bei ſtärkerer Glühhitze bei abgehaltener Luft ſublimirbar.

Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, entzündet ſich das Tellur mit Heftigkeit, und verbrennt mit lebhafter lichtblauer Flamme, wobei es als grauweißer Rauch verdampft, welcher die Kohle weiß beſchlägt. Zugleich bemerkte Klaproth einen widrigen Rettichgeruch, welcher aber, wie Scholz gefunden hat, von einem Selen-Gehalte herrührte. Das chemiſch-reine Tellur verbrennt nach Scholz ohne Geruch. Von concentr. Schwefelſäure wird es nach Magnus zu einer rothen Flüſſigkeit aufgelöſt, ohne eine Oxydation zu erleiden, d. h. es entſteht eine flüſſige Verbindung von Tellur, Schwefel und Sauerſtoff, welche ſich bei Verdünnung mit Waſſer wieder zerſetzt, indem

ſich reguliniſches Tellur niederſchlägt. Von Salzſäure wird das Tellur wenig angegriffen, aber von Salpeterſäure und Königswaſſer wird es leicht aufgelöſt; die Auflöſung iſt ungefärbt, von einem widerlichen Metallgeſchmacke; bei Verdünnung mit Waſſer trübt ſie ſich, wenn nicht Säure im Überſchuſſe vorhanden war, und es ſchlägt ſich ein weiſſes Pulver nieder, welches ein baſiſches Salz iſt.

Mit Sauerſtoff ſcheint ſich das Tellur nur in einem einzigen Verhältniſſe verbinden zu können. Das Telluroxyd, welches man auch Tellurſäure nennen könnte, bildet ſich beim Verbrennen des Metalls an freier Luft, ſo wie auch beim Auflöſen des Tellurs in Salpeterſäure; wenn man die ſalpeterſaure Auflöſung abdampft, und den Rückſtand gelinde ausglüht, ſo erhält man reines Telluroxyd (Berzelius).

Wird (nach Klaproth) das Tellur in Königswaſſer aufgelöſt, die Auflöſung mit ätzender Kalilauge im Überfluſſe verſetzt, um die fremdartigen Metalle abzuſcheiden und das Tellur aufzulöſen, dann die filtrirte alkaliſche Auflöſung genau mit Salzſäure neutraliſirt, ſo ſchlägt ſich ebenfalls Telluroxyd nieder.

Das Telluroxyd iſt ein weißes Pulver, welches ſich in der Glühhitze leicht zu einem klaren Glaſe ſchmelzen läßt, welches beim Erkalten eine ſtrohgelbe Farbe und ein ſtrahliges Gefüge annimmt, bei ſtärkerer Hitze aber leicht verflüchtiget werden kann. Durch Kohle läßt es ſich ſehr leicht zu Metall reduciren. Es beſteht aus

			nach Berzelius	Klaproth.
1 Äq.	Te	= 806,452	80,11	83,14
2 „	O	= 200,000	19,89	16,86
		1006,452	100,00	100,00

Zu Säuren hat das Telluroxyd nur eine ſehr ſchwache Affinität. Aus den ſauren Auflöſungen wird es

von den Alkalien unverändert niedergeſchlagen. Phosphor, Antimon, Zink, Zinn, Kupfer, Eiſen, auch Eiſenvitriol fällen daraus das metalliſche Tellur als ſchwarzes Pulver. Auch Zinnchlorür giebt einen ſchwarzen Niederſchlag (Fiſcher). Schwefelwaſſerſtoff und Schwefelammonium fällen Schwefeltellur mit ſchwarzbrauner Farbe.

Mit Alkalien bildet das Telluroxyd auflösliche, ſalzartige Verbindungen. Auch die kohlenſauren Alkalien ſind fähig das Telluroxyd aufzulöſen. Aus dieſen tellurſauren Salzen wird das Tellur durch Zink reguliniſch präcipitirt. Wird tellurſaures Kali zur Trockne abgedampft und bei abgehaltener Luft mäßig geglüht, ſo reducirt es ſich ſehr leicht zu einem kupferfarbigen ſpröden Tellurkalium.

Mit Chlor verbindet ſich das Tellur zu einer der Spießglanzbutter ähnlichen Maſſe, welche vom Waſſer auf ähnliche Weiſe in Salzſäure und Telluroxyd zerlegt wird.

Auch vom Jod wird es leicht aufgelöſt.

Mit Schwefel ſchmilzt es zu einer bleigrauen ſtrahligen Maſſe. Eben ſo mit Selen zu einer eiſenſchwarzen ſpröden Maſſe von kryſtalliſchem Bruche.

Waſſerſtoffgas iſt fähig Tellur aufzulöſen, wenn dieſes Metall als negativer Leiter der galvaniſchen Elektricität zur Zerſetzung des Waſſers dient. Auch erhält man Tellurwaſſerſtoffgas, wenn Tellur mit Zink zuſammengeſchmolzen und hierauf in Salzſäure aufgelöſt wird; überhaupt läßt ſich alles, was wir über die Erzeugung des Arſenikwaſſerſtoffgaſes (§. 250) bereits bemerkt haben, auch auf Tellur anwenden.

Das Tellurwaſſerſtoffgas hat ſehr viele Ähnlichkeit mit Selenwaſſerſtoffgas, und es iſt nicht unwahrſcheinlich, daß dieſes bei den bisherigen Verſuchen dabei

im Spiele war, inſoferne das Tellur von dem Selen, welches damit vorzukommen pflegt, nicht völlig befreiet worden war.

Nach allen den Verſuchen, welche Ritter, H. Davy und Berzelius mit dem Tellurwaſſerſtoffgaſe angeſtellt haben, ergiebt ſich, daß es die Natur einer Säure beſitzt, mithin Hydrotellurſäure, oder Tellurwaſſerſtoffſäure genannt zu werden verdient; denn das Gas, welches einen widerlichen dem Schwefelwaſſerſtoff ähnlichen Geruch beſitzt, röthet das Lakmus, es wird vom Waſſer zu einer blaßrothen Flüſſigkeit abſorbirt, welche mit Alkalien Verbindungen eingeht. Von allen Subſtanzen, welche die Hydrothionſäure und Hydroſelenſäure zerſetzen (Band. I. §§. 63 und 70), wird auch die Hydrotellurſäure zerſetzt. Sie bildet daher ebenfalls mit den Metallauflöſungen gefärbte Niederſchläge, welche Tellurmetalle ſind.

Mit Metallen bildet das Tellur ſpröde Legirungen, welche den analogen Metallverbindungen des Schwefels, Selens, Phosphors, Arſeniks und Antimons ſehr ähnlich ſind.

Aus allem dem ergiebt ſich eine auffallende Ähnlichkeit zwiſchen Antimon und Tellur, ſo daß man wirklich in Verſuchung kommen könnte, letzteres für ein mit Selen verlarvtes Antimon zu halten, wenn ſich nicht bereits Chemiker des erſten Ranges damit beſchäftiget hätten. Alle phyſiſchen Eigenſchaften und ſelbſt die ſtöchiometriſchen Verhältniſſe ſtimmen ſo nahe zuſammen, daß eine Verwechſelung beider leicht möglich iſt. Indeſſen unterſcheidet ſich das Tellur durch einige chemiſche Eigenſchaften auffallend genug, um es beſtimmt unterſcheiden zu können; beſonders dadurch, daß es von der concentr. Schwefelſäure aufgelöſt wird, ohne daß es eine merkliche Entwicklung von ſchwefelichter Säure veranlaßt, daß es mit Sauerſtoff nur

eine einzige Verbindungsſtufe zu bilden ſcheint, ferner daß es mit Salpeterſäure eine in Waſſer leichter auflösliche Verbindung bildet, daß es aus ſeinen Auflöſungen vom Schwefelwaſſerſtoff mit ſchwarzbrauner Farbe niedergeſchlagen wird, und daß es mit Waſſerſtoff eine gasförmige Verbindung eingeht, welche in ihren Eigenſchaften dem Schwefelwaſſerſtoff und Tellurwaſſerſtoff ähnlich iſt, eine Eigenſchaft, welche am Antimon bisher noch nicht beobachtet werden konnte.

Elektropoſitive, ſchwerdesorydirbare, ſpröde Metalle.

§. 263.

Mangan, Manganeſium, Braunſteinmetall (Mn = 355,787).

Geſchichte und Vorkommen. Das Mangan iſt eines der am häufigſten und in allen Naturreichen vorkommenden Metalle und zwar findet es ſich faſt durchaus nur im orydirten Zuſtande, nämlich größtentheils als Braunſtein (Hyperoxyd), als Schwarzmanganerz (Manganorydhydrat), dann als Salzbaſis mit verſchiedenen Säuren verbunden, als Carbonat (Braunſpath), Phosphat, Tantalat, Wolframat, Silicat (Manganſpath, Kieſel mangan), ferner in verſchiedenen Eiſen- und andern Erzen, und in ſehr vielen erdigen Mineralien z. B. im Granat, Helvin, Staurolith, Karpholit, Nephelin, Knebelit, Melilit ꝛc. ꝛc.; endlich in verſchiedenen Mineralwäſſern. Im Pflanzenreiche findet man es nicht ſelten bei der Analyſe der Pflanzenaſchen, ich fand es als Carbonat in bedeutender Menge auf der Chara hispida auch ohne Einäſcherung, und ſelbſt im Thierreiche ſoll es bisweilen, jedoch in höchſt geringer Menge vorkommen; wenigſtens fanden es Fourcroy und Vauquelin in Knochen. Im nicht orydirten Zuſtande findet ſich das Mangan im Mineralreiche nur als Schwefelmangan (Manganglanz) ſelten.

Ungeachtet dieſes ungemein häufigen und ausgebreiteten Vorkommens, und ungeachtet der Braunſtein ſchon längſt auf Glashütten als Entfärbungsmittel des Glaſes gebraucht worden war, ſo lernte man doch erſt in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts durch die Verſuche von Pott, Kaim, Winterl, Scheele und Bergman, die Eigenthümlichkeit des Braunſteins, welcher frü-

her zu den Eiſenerzen gezählt worden war, einſehen, und erſt Gahn war ſo glücklich das Mangan metalliſch darzuſtellen. In der neuern Zeit haben ſich ſehr viele Chemiker mit dem Mangane beſchäftiget, theils um es rein darzuſtellen, und theils um die verſchiedenen Verbindungen desſelben kennen zu lernen.

Darſtellung. Gahn hat das Mangan aus dem Braunſtein dadurch erhalten, daß er denſelben mit Öl zu einer Kugel formte, und dieſe im bedeckten Kohlentiegel einer anderthalbſtündigen Weißglühhitze ausſetzte. Nach John ſoll man kohlenſaures Manganoxyd mit Oel anfeuchten und glühen, und dieſes einigemal wiederholen, dann das auf dieſe Weiſe mit Kohle innigſt durchdrungene Oxyd mit wenig Öl zu einem Teig anmachen, und im bedeckten Kohlentiegel der ſtärkſten Weißglühhitze ausſetzen. Die auſſerordentl. Schwerreducirbarkeit und Schwerſchmelzbarkeit des Mangans, und der Mangel eines ſchicklichen Flußmittels machen es faſt unmöglich, dieſes Metall in einem größern zuſammenhängenden Korne darzuſtellen. Auch nimmt es bei der Reduction einen Antheil Kohlenſtoff in ſich auf. Um es davon zu befreien, ſoll man es nach John mit Borax umſchmelzen, allein es iſt zu befürchten, daß es dadurch mit Boron verunreiniget wird.

Eigenſchaften. Das Mangan iſt grauweiß, wenig glänzend, ſehr ſpröde, von feinkörnigem Gefüge, von 7,000 bis 8,013 ſpec. Gew. und ſehr ſtrengflüßig.

Es hat eine ſo auſſerordentlich ſtarke Affinität zum Sauerſtoffe, daß es in dieſer Hinſicht mit den Metalloiden verglichen werden kann; denn kaum, daß es an die Luft gebracht wird, ſo zerfällt es in ein braunes Pulver; dieſe Oxydation erfolgt in kalter trockner Luft etwas langſamer als in warmer und feuchter Luft. Auch unter Waſſer oxydirt es ſich durch Waſſerzerſetzung ſehr ſchnell, und das dabei ſich entwickelnde Waſſerſtoffgas beſitzt einen eigenen wi-

derlichen Fettgeruch, was zu beweiſen ſcheint, daß ſich das Mangan auch mit Waſſerſtoff verbindet. Dieſes Metall kann daher wie das Kalium nur unter Petroleum oder noch beſſer in zugeſchmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden.

Von den Metalloiden unterſcheidet ſich aber das Mangan ſehr auffallend dadurch, daß es ſich in mehreren Verhältniſſen mit Sauerſtoff verbindet, daß alle dieſe Oxydationsſtufen gefärbt ſind, daß zwar die niedrigſte Oxydationsſtufe ſich wie eine ſtarke Salzbaſis verhält, welche aber im Waſſer unauflöslich iſt, endlich und hauptſächlich auch dadurch, daß die höchſte Oxydationsſtufe des Mangans in Waſſer auflöslich und eine Säure iſt. So bildet alſo das Mangan, indem es auf der niedrigſten Oxydationsſtufe zu den Salzbaſen, und auf der höchſten zu den Säuren gehört, gewiſſermaſſen den Übergang von den elektronegativen zu den elektropoſitiven Metallen.

Die Verbindungen des Mangans mit Sauerſtoff ſind in der neueſten Zeit von John, Berzelius, Arfvedſon, Forchhamer, Thomſon, Turner und Bachmann vielfältig unterſucht, und manchen Widerſprüchen unterworfen worden. Wir unterſcheiden

a) Ein grünes Manganoxydul, welches die Baſis der Manganſalze ausmacht, und nach Berzelius aus 1 Äq. Mn + 1 Äq. O beſteht.

b) Ein braunes oder ſchwarzes Manganoxyd, welches ſich bildet, wenn das Metall oder das Oxydul der Luft ausgeſetzt, oder das Nitrat in der Glühhitze zerſetzt wird; es beſteht nach Berzelius aus 2 Äq. Mn + 3 Äq. O.

c) Ein graues oder ſchwarzes Hyperoxyd, welches als Graubraunſteinerz bekannt iſt, und aus 1 Äq. Mn + 2 Äq. O beſteht.

d) die rothe Manganſäure, welche durch Behandlung des Hyperoxyds mit Salpeter in der Glühhitze erzeugt wird, und aus 2 Äq. Mn + 5 Äq. O beſteht.

Da ſich das Manganoxydul in mehr als einem Verhältniſſe mit Manganſäure verbinden kann, ſo iſt es nicht unwahrſcheinlich, daß diejenigen Oxydations-Mittelſtufen, welche man bald ſchwarzes, bald braunes und rothes Manganoxyd genannt hat, und welche ſich weder wie beſtimmte Salzbaſen noch wie Säuren verhalten, nichts anderes ſind, als entweder Verbindungen des Manganoxyduls mit Hyperoxyd, oder manganſaures Manganoxydul in 2 oder 3 verſchiedenen Verhältniſſen *). Dieſe Mittelſtufen verdienen, alſo weniger unſere Aufmerkſamkeit als das Oxydul, das Hyperoxyd und die Manganſäure, welche weiter unten (§§. 264—266.) erörtert werden.

Mit Chlor verbindet ſich das Mangan unter Entzündungs-Erſcheinungen, wenn man das Metall in Chlor-

*) Nach einer neuern Unterſuchung über das Mangan von Bachmann (Schweiggers Journ. LV. 74. u. ſ. f.) verbinden ſich 100 Theile Mangan mit 14,07 Sauerſtoff zu grünem Oxydul; mit 23,46 O zu braunem Oxyd; mit 28,14 O zu einem ſchwarzen Oxyd; mit 42,21 O zu Hyperoxyd; und mit 56,28 O zu Manganſäure. Nehmen wir an, daß das Oxydul aus 1 Äq. Mn + 1 Äq. O beſteht, ſo iſt das Äquivalent des Mangans 710,532, alſo noch einmal ſo ſchwer als wir es mit Berzelius angenommen haben, weil Bachmann im grünen Oxydul noch einmal ſo viel Metall mit Sauerſtoff verbunden fand als Berzelius, Arfvedſon, Bergman, Davy und Forchhammer finden konnten. Da aber Bachmann auch beim Hyperoxyd (Superoxyd) auf 100 Metall nur 42,21 Sauerſtoff angiebt, während nach Berzelius, Arfvedſon, Forchhammer und Turner der Sauerſtoff 55 bis 57 auf 100 Mn in Braunſtein beträgt, alſo gerade ſo viel als Frommherz in der Manganſäure gefunden hat, ſo iſt es ſehr wahrſcheinlich, daß ſich Bachmann geirrt hat.

gas bringt. Es ſcheint damit analoge Verbindungsſtufen zu bilden, wie mit Sauerſtoff, wenigſtens unterſcheiden wir

a) ein Manganchlorür (ſalzſaures Manganoxydul), welches ſich bildet, wenn man kohlenſaures Manganoxydul in Salzſäure auflöſt, die Flüſſigkeit abdampft und den trocknen Rückſtand bei abgehaltener Luft erhitzt; oder wenn man über kohlenſaures Manganoxydul trocknes ſalzſaures Gas leitet. Es iſt roſenroth, von blätterigem Gefüge, glänzend, in der Rothglühhitze ſchmelzbar, an der Luft zerfließlich, und in Waſſer leicht auflöslich. Es beſteht nach Arfvedſon aus 44,25 Proc. Mn + 55,75 Cl; nach J. Davy aus 46 Mn + 54 Cl. Vom Waſſerſtoffgaſe wird dieſes Manganchlorür in der Glühhitze nicht zerſetzt, wohl aber zerſetzt es ſich in Manganoxyd und Salzſäure, wenn es bei Berührung mit Waſſer erhitzt wird.

b) Ein Manganchlorid, welches ſtöchiometriſch der Manganſäure entſpricht, erhält man nach Dumas, wenn Manganſäure in Schwefelſäure aufgelöſt, und mit geſchmolzenem Kochſalze in Berührung gebracht wird; es entſteht dabei Manganchlorid, welches ſich in der Hitze als röthlicher oder grünlicher Dampf verflüchtiget. Bei einer Kälte von — 15° bis 20° C condenſirt ſich das Manganchlorid zu einer grünlich braunen Flüſſigkeit, die vom Waſſer in Manganſäure und Salzſäure zerſetzt wird.

Mit Brom, Jod und Fluor bildet das Mangan analoge Verbindungen, wie mit Chlor.

Mit Schwefel verbunden findet ſich das Mangan als ſogenannte Manganblende, Manganglanz natürlich in Siebenbürgen; es kömmt würfelförmig oder in Prismen kryſtalliſirt vor, iſt metalliſch glänzend, eiſenſchwarz und von 4,000 ſpec. Gew. Das Schwefelmangan läßt ſich übrigens auch künſtlich als dunkelgrünes Pul-

ver darſtellen, wenn man Manganoxydul in einer Porzellänröhre erhitzt, und Schwefelwaſſerſtoffgas darüber leitet (Arfvedſon). Mit ſchwefelſaurem Manganoxydul verunreiniget erhält man es, wenn kohlenſaures Manganoxydul mit Schwefel gemengt, und im verſchloſſenen Tiegel geſchmolzen wird. Das Schwefelmangan enthält

		nach Arfvedſon		Döbereiner.
		künſtlich	natürlich	künſtlich
1 Aq. Mn	= 355,787	63,13	62,58	65,86
1 „ S	= 201,165	36,87	37,42	34,14
	556,952	100,00	100,00	100,00

Wenn in eine Manganoxydulſalz-Solution Schwefelwaſſerſtoffgas geleitet wird, ſo erfolgt keine Trübung, ſetzt man aber zugleich ein Alkali hinzu oder wendet man ſtatt Schwefelwaſſerſtoff Schwefelammonium an, ſo wird Schwefelmangan (Hydrat?) als röthlichweißes flockiges Pulver gefällt, welches ſich an der Luft bald oxydirt, und eine bräunliche Farbe annimmt, bei abgehaltener Luft aber erhitzt, Waſſer von ſich giebt und grünes Schwefelmangan zurückläßt.

Mit Selen bildet das Mangan eine ähnliche Verbindung wie mit Schwefel; die hydroſelenſauren Alkalien fällen aus den Manganoxydulſalzen ein blaßrothes Selen-Mangan-Hydrat.

Mit Phosphor läßt ſich das Mangan zu einer weißen, metalliſch-glänzenden, ſpröden Maſſe zuſammen ſchmelzen.

Mit Kohlenſtoff vereiniget ſich dieſes Metall bei der Reduction deſſelben mittelſt Kohle in der Weißglühhitze. Es bildet damit eine graue, ſchuppige, metalliſch-glänzende, dem Graphit ähnliche Verbindung, welche ziemlich luftbeſtändig iſt, und zurückbleibt, wenn reguliniſches Mangan an der Luft zu Oxyd zerfällt, oder in Salzſäure aufgelöſt wird.

Daß ſich das Mangan im Waſſerſtoffgaſe auflöſt, und demſelben einen widerlichen Fettgeruche ertheilt, wenn durch Mangan Zerſetzung des Waſſers oder der Salzſäure bewirkt wird, iſt bereits oben bemerkt worden.

Mit Metallen bildet das Mangan weiße ſpröde Legirungen von körnigem Gefüge, welche luftbeſtändig und brauchbar ſeyn können, wenn das damit zuſammengeſchmolzene Metall ſelbſt luftbeſtändig iſt, und das Mangan den verhältnißmäßig geringern Antheil der Legirung ausmacht. So z. B. nimmt das Eiſen durch einen Mangangehalt Stahlnatur an, und der meiſte und beſte Stahl enthält Mangan; ſo bildet das Mangan auch mit Kupfer eine ſilberweiße, jedoch wenig dehnbare Legirung. Mit Chrom bildet es nach Bachmann eine ſehr luftbeſtändige Legirung, welche weder von Salzſäure noch von Salpeterſäure angegriffen, und ſelbſt vom Königswaſſer nur ſchwierig aufgelöſt wird.

§. 264.

Manganoxydul, grünes Manganoxyd, Manganprotoxyd ($\dot{Mn}$ = 455,787).

Man erhält es am beſten, wenn man völlig trockenes kohlenſaures Manganoxydul bei abgehaltener Luft in einer Retorte oder noch beſſer in einem mit Waſſerſtoffgas erfüllten Raume zum Glühen erhitzt, wobei ſich die Kohlenſäure leicht austreiben läßt.

Oder nach Forchhammer und Arfvedſon, wenn man braunes Manganoxyd oder graues Hyperoxyd in einer Porzellänröhre zum Glühen erhitzt und einen Strom trocknes Waſſerſtoffgas darüber leitet. Oder wenn man reguliniſches Mangan mit Waſſer übergießt, wobei eine ſehr raſche Waſſerzerlegung unter Entwicklung eines manganhaltigen Waſſerſtoffgaſes erfolgt.

Dieſes Manganoxydul iſt ſchwarzgrün, oder bei einer gewiſſen Auflockerung piſtaciengrün, oder graugrün, und beſteht aus

		nach Berzelius und Arfvedſon	Davy	Forchhammer	
1 Äq. Mn	= 355,787	78,07	79	76,16	76,78
1 „ S	= 100,000	21,93	21	23,84	23,22
	455,787	100,00	100	100,00	100,00

In Säuren löſt ſich dieſes Manganoxydul ruhig und vollſtändig auf, und bildet damit die Manganſalze, wovon mehrere in Waſſer auflöslich ziemlich neutral und ungefärbt oder weiß ſind. Die Manganſalze beſitzen zwar gewöhnlich eine röthliche Farbe, was aber ſtets von einem Gehalte einer höhern Oxydationsſtufe oder von einer Beimiſchung von manganſaurem Manganoxydule herzurühren ſcheint. Die auflöslichen Manganſalze beſitzen einen zuſammenziehenden Geſchmack; mit ätzenden Alkalien wird daraus Manganoxydul als Hydrat weiß niedergeſchlagen, welches aber an der Luft durch Sauerſtoff-Anziehung bald braun und in Oxyd (Oxydoxydul) verwandelt wird. Mit Schwefelwaſſerſtoff dürfen die Manganſalze der ſtärkern Säuren nicht gefällt werden, wohl aber erfolgt ein röthlich weißer Niederſchlag, ſobald nebſt Schwefelwaſſerſtoff ein Alkali mit einwirkt, oder Schwefelammonium als Fällungsmittel genommen wird. Mit Ammoniakſalzen bilden die einfachen Manganſalze gerne kryſtalliſirbare Doppelſalze. Zu den einfachen in Waſſer auflöslichen Manganſalzen gehören folgende:

Das ſchwefelſaure Manganoxydul. Man erhält es als Nebenprodukt ſehr häufig bei der Entwicklung des Sauerſtoffgaſes aus Braunſtein mittelſt Schwefelſäure, oder bei der Entwicklung des Chlors aus einem Gemenge von Kochſalz und Braunſtein mittelſt Schwefelſäure, wenn man den Rückſtand mit Waſſer auslaugt. Gewöhnlich iſt es aber ſehr eiſenhaltig. Um es zu reinigen muß man es zur Trockne abdampfen, mit Braunſtein mengen, glühen,

wieder in Waſſer auflöſen und kryſtalliſiren. Das Manganoxydul hat nämlich eine größere Affinität zu den Säuren als das Eiſenoxyd, wenn daher ein mit Eiſenoxyd verunreinigtes Manganſalz mit Braunſtein geglüht wird, ſo wird das Eiſenoxyd ausgeſchieden und Mangan dagegen aufgenommen. Daher läßt ſich nach Fiſcher u. Klauer auch dadurch ſchwefelſaures Manganoxydul bereiten, daß man 4 Thle calcinirten Eiſenvitriol mit 10 Thlen Braunſtein mengt, und zuſammenglüht. Das ſchwefelſaure Manganoxydul kryſtalliſirt in anſehnlichen geſchobenen 4 oder 6 ſeitigen Prismen, welche an der Luft verwittern; gewöhnlich beſitzen ſie eine roſenrothe Farbe, bisweilen erhält man aber auch ganz ungefärbte Kryſtalle. Dieſes Manganſalz kann ziemlich ſtark erhitzt werden, ohne eine Zerſetzung zu erleiden; im Waſſer iſt es ſo leicht auflöslich, daß bei mittlerer Temperatur kaum 21/2 Theile Waſſer nöthig ſind, um 1 Theil $\dot{Mn}\dddot{S}$ aufzulöſen. Es beſteht nach John aus 31,00 Proc. Manganoxydul, 33,66 Schwefelſäure und 35,34 Waſſer. Nach Mitſcherlich beträgt das Kryſtallwaſſer nur 32 Procent. Im ausgeglühten waſſerfreien Zuſtande beſteht das ſchwefelſaure Manganoxydul nach Forchhammer aus 45,622 $\dot{Mn}$ + 54,378 $\dddot{S}$. Pfaff fand das roſenrothe Sulfat aus 24 Proc. Manganoxydul, 32 Schwefelſäure und 44 Waſſer zuſammengeſetzt; in dem weißen ſchwefelſauren Manganoxydule hingegen fand er 43,34 $\dot{Mn}$ + 28,66 $\dddot{S}$ + 28 $\dot{H}$.

Das ſalpeterſaure Manganoxydul kryſtalliſirt nadelförmig, es iſt ſehr zerfließlich.

Das eſſigſaure Manganoxydul kryſtalliſirt in durchſichtigen rothen rhombidalen Tafeln, welche nach John in 31/2 Theilen Waſſer, auch im Weingeiſt auflöslich ſind und 30 Proc. $\dot{Mn}$ enthalten; es kann zur Trockne abgedampft werden ohne eine Zerſetzung zu erleiden, wo-

durch es ſich vom eſſigſauren Eiſenoxyd reinigen läßt, welches dabei zerſetzt wird.

Auch das weinſteinſaure und citronenſaure Manganoxydul ſind im Waſſer auflöslich.

Unter den Metallſäuren bildet die Chromſäure mit dem Manganoxydul ein in Waſſer auflösliches nicht kryſtalliſirbares Salz.

Zu den in Waſſer unauflöslichen einfachen Manganſalzen, welche ſich auf dem Wege der doppelten Wahlverwandſchaft leicht darſtellen laſſen, gehören das kohlenſaure, phosphorſaure, ſelenſaure, boraxſaure, oxalſaure, kieſelſaure, wolframſaure, molybdänſäure, arſenikſaure, und antimonſaure Manganoxydul. Sie ſind alle weiß oder blaßroth, und mit Ausnahme des Silicats, in Salzſäure und Salpeterſäure auflöslich.

Das kohlenſaure Manganoxydul gehört darunter zu den wichtigern, weil es dazu dienen kann, um reines Mangan im reguliniſchen und oxydirten Zuſtande, ſo wie auch andere Manganſalze darzuſtellen. Es kömmt (als Braunſpath) im Mineralreiche in ſtumpfen Rhomboedern kryſtalliſirt vor; das künſtlich dargeſtellte aber erſcheint als zartes ſchmutzigröthlich weißes Pulver. Nach John iſt es in 7680 Theilen reinen und in 3840 Theilen kohlenſäurehaltigen Waſſers auflöslich. Es enthält

	nach Ure	Turner	John	Forchhammer
Manganoxydul	57,3	56,853	55,84	51,755
Kohlenſäure . . .	35,4	34,720	34,16	33,050
Waſſer	7,3	8,427	10,00	13,520
	100,0	100,000	100,00	98,325

Bei mäßigem Erhitzen verliert es ſehr leicht ſeine Kohlenſäure, und wird zugleich an der Luft in braunes Oxyd verwandelt.

Das oxalſaure Manganoxydul iſt in ſo ferne von vorzüglichem Intereſſe, weil es dazu dienen kann, eiſenfreies Mangan darzuſtellen. Nach Laſſaigne ſoll man gepulverten Braunſtein zuerſt mit verdünnter Salzſäure in der Kälte behandeln, um kohlenſauren Kalk u. dgl. daraus zu entfernen; hierauf denſelben mit ſeinem 4 bis 5fachen Gewichte conc. Schwefelſäure digeriren und endlich ſtärker erhitzen, bis die Maſſe trocken geworden iſt. Dieſes unreine ſchwefelſaure Manganoxydul wird in ſeinem 8 bis 10fachen Gewichte Waſſer aufgelöst, und die Solution mit Schwefelwaſſerſtoff geprüft, um zu ſehen, ob kein Kupfer, oder ſonſt kein mit reinem Schwefelwaſſerſtoff fällbares Metall dabei iſt, welches auf dieſe Weiſe als Schwefelmetall gefällt werden müßte. Die davon abfiltrirte Flüſſigkeit wird in einem gläſernen oder porzellänernem Gefäße zum Sieden erhitzt um den Überſchuß von Schwefelwaſſerſtoff wieder fortzutreiben, und hierauf mit kohlenſaurem Kali oder Natron präcipitirt. Dieſes kohlenſaure Manganoxydul, welches gewöhnlich ſehr mit Eiſen verunreiniget iſt, wird gut ausgewaſchen und mit einer Auflöſung von Oxalſäure im Überſchuſſe in der Wärme behandelt, wodurch das Eiſen aufgelöſt, das Mangan aber als unauflösliches Oxalat zurückbleibt; dieſes wird gut mit Waſſer ausgewaſchen und getrocknet. Wird es in einem verſchloſſenen Apparate geglüht, ſo zerſetzt ſich die Oxalſäure in kohlenſaures und Kohlenoxydgas, und im Rückſtande bleibt grünes Manganoxydul.

Unter den Haloidſalzen iſt das Mangankyanid (blauſaure Manganoxydul) ſo wie auch das Manganeiſenkyanid (eiſenblauſaure Manganoxydul) als in Waſſer unauflöslich bemerkenswerth, indem die auflöslichen Manganſalze mit blauſaurem und eiſenblauſaurem Kali weiß präcipitirt werden.

Es iſt bereits bemerkt worden, daß das kohlenſaure Mangan beim Glühen an der Luft in ein braunes Manganoxyd verwandelt wird, daß das aus den Manganſalzen mittelſt ätz. Alkalien erzeugte weiße Manganoxydul-Hydrat an der Luft bald braun wird, und daß auch das reguliniſche Mangan an der Luft zu einem braunen Oxyde zerfällt. Dieſes bald rothbraune, bald zimmtbraune und bald ſchwarzbraune Manganoxyd, welches auch im Mineralreiche vorkömmt, enthält

		nach Berzelius und Arfvedſon	Turner	Berthier	Forchhammer
2 Äq. Mn	= 711,575	72,74	72,291	73,4	70,4
3 „ O	= 300,000	27,26	27,709	26,6	29,6
	1011,575	100,00	100,000	100,0	100,0

Es kann ſtöchiometriſch als eine Verbindung von 1 Äq. Oxydul und 1 Äq. Hyperoxyd angeſehen werden; denn bei der Behandlung mit kochender conc. Salpeterſäure löſt ſich daraus Manganoxydul auf und im Rückſtande bleibt Manganhyperoxyd; ſtarke Schwefelſäure iſt zwar im Stande das braune Manganoxyd zu einer amethyſtrothen Flüſſigkeit aufzulöſen, welche aber beim Erhitzen unter Entwicklung von Sauerſtoffgas in ſchwefelſaures Manganoxydul verwandelt wird. Bei Behandlung mit Salzſäure erhält man unter Chlor-Entwicklung, Manganchlorür. Glasflüſſe mit Manganoxyd zuſammen geſchmolzen, nehmen eine Amethyſtfarbe an.

Übrigens ſcheint ſich das Manganoxydul auch noch in andern Verhältniſſen mit dem Hyperoxyde verbinden zu können. Wenn man z. B. ſalpeterſaures Manganoxydul glüht, ſo erhält man ein ſchwarzes Pulver, worin etwas mehr Sauerſtoff und weniger Mangan enthalten iſt, als im braunen Oxyde, nämlich zwiſchen 70 und 71 Proc. Metall und 30 bis 28 Proc. Sauerſtoff. Im Mineralreiche

findet ſich ein Manganoxydhydrat (Schwarz-Braunſteinerz, Glanzmangan) meiſtens derb, bisweilen aber auch prismatiſch, ſtahlgrau, welches einen braunen Strich giebt, und nach Berzelius und Arfvedſon 86,41 bis 86,93 Proc. braunes Manganoxyd nebſt einem Überſchuſſe von 3,07 bis 3,51 Sauerſtoff und 10,00 bis 10,08 Waſſer enthält.

§. 265.

Mangan-Hyperoxyd, Manganſuperoxyd, Manganperoxyd, Braunſtein, Graubraunſteinerz, Weichmanganerz, ($\ddot{Mn}$ = 555,787).

Der Braunſtein kömmt natürlich in ſehr ſchönen metalliſch glänzenden ſtahlgrauen und dunkeleiſenſchwarzen rhomb. Priſmen, aber auch häufig derb vor; er unterſcheidet ſich von dem Manganoxyd-Hydrat ſehr leicht dadurch, daß er beim Reiben oder Abſchaben keinen braunen, ſondern einen grauen oder ſchwarzen Strich giebt. Künſtlich erhält man dieſes Hyperoxyd als ſchwarzes Pulver, wenn man nach Berthier das braune Manganoxyd mit Salpeterſäure kochend behandelt, wobei ſich ſalpeterſaures Manganoxydul auflöſt, und Manganhyperoxyd niederfällt. Es enthält

		nach Berzelius und Arfvedſon	Forchhammer
1 Äq. Mn	= 355,787	64,02	63,75
2 » O	= 200,000	35,98	36,35
	555,787	100,00	100,00

Beim Glühen verliert es 11,3 Procent von ſeinem Sauerſtoffgehalte, und es bleibt braunes Manganoxyd im Rückſtande. Beim heftigen Glühen in einem Kohlentiegel verliert es 28 Procent von ſeinem Sauerſtoffe, welcher in dieſem Falle mit Kohlenſtoff verbunden, entweicht, und im

Rückſtande bleiben 72 Proc. Manganoxydul. Wenn man den gepulverten Braunſtein mit concentr. Schwefelſäure erhitzt, ſo geht 1 Äquivalent von ſeinem Sauerſtoffe als Gas fort, und im Rückſtande bleibt ſchwefelſaures Manganoxydul. Beim Erwärmen mit Salzſäure giebt der Braunſtein allen ſeinen Sauerſtoff an den Waſſerſtoff der Säure ab, und es entſteht Manganchlorid mit Chlorüberſchuß, welcher letztere gasförmig entweicht. Das Manganhyperoxyd iſt alſo nicht fähig ſich mit Salzbildern oder Säuren zu verbinden, ohne ſeinen Sauerſtoff gänzlich oder zum Theil zu verlieren. Eine der merkwürdigſten Eigenſchaften des Braunſteins iſt noch die, daß er ein Leiter für die Elektricität iſt, und bei Berührung mit Metallen im hohen Grade negativ elektriſch wird.

§. 266.

Manganſäure ($\dddot{\underline{\mathrm{Mn}}}$ = 1211,575!).

So wie der Braunſtein beim Erhitzen mit *Säuren* einen Antheil *Sauerſtoff verliert*, um zur Salzbaſis zu werden, eben ſo beſitzt er auf der andern Seite die Fähigkeit beim Glühen mit *Alkalien* noch mehr *Sauerſtoff aufzunehmen*, um zur Säure zu werden, und das Alkali zu ſättigen. Man hat ſchon längſt gewußt, daß der Braunſtein die merkwürdige Eigenſchaft beſitzt, durchs Glühen mit Salpeter eine im Waſſer auflösliche Kaliverbindung zu bilden, welche man wegen der Farbenveränderung der Auflöſung aus dem Grünen in das Violette, Rothe und Gelbe *Chamaeleon minerale* genannt hat. *Chevillot* und *Edwards* haben im Jahr 1818 dieſe Erſcheinung aufgeklärt und gezeigt, daß der Braunſtein dabei Sauerſtoff aufnimmt und zur Säure wird, welche mit dem Kali des zerſetzten Salpeters ein auflösliches Salz bildet. Nach *Fromherz* läßt ſich die Manganſäure

auf folgende Weiſe frei darſtellen: Man mengt 1 Theil Braunſtein mit 2 Theilen ſalpeterſauren Baryt ganz genau und erhitzt das Gemenge bis zum Rothglühen. Nach dem Erkalten iſt der erzeugte baſiſche manganſaure Baryt grün; er wird zu feinem Pulver zerrieben, mit ſeinem 24 bis 30fachen Gewichte Waſſer gemengt, und dann durch hineingeleitetes kohlenſaures Gas zerſetzt, wodurch kohlenſaurer Baryt niedergeſchlagen, und die frei gewordene Manganſäure in Waſſer aufgelöſt wird. Die von dem Niederſchlage abgegoſſene violette Flüſſigkeit wird zum Sieden erhitzt, um die überſchüſſige Kohlenſäure zu verjagen; man kocht dann die Flüſſigkeit bis zu 3/4 ein, wobei ſich ein Theil der Manganſäure wieder zerſetzt und als Manganoxyd niederfällt, gießt die Flüſſigkeit von dem entſtandenen Niederſchlage ab, und läßt ſie bei gelinder Wärme faſt vollſtändig verdampfen, worauf ſie beim Erkalten zu einer kryſtalliniſchen aus Nadeln beſtehenden Maſſe erſtarrt.

Die auf ſolche Weiſe dargeſtellte Manganſäure erſcheint als kryſtalliniſches Hydrat in dunkelkarminrothen Nadeln; ſie iſt geruchlos, von einem ſüßlichen dann bitterlichherben Geſchmacke und in Waſſer löslich; ſie wirkt weder auf Lakmus noch auf Curcumä, und wird durch alle Subſtanzen, welche eine vorzügliche Affinität zum Sauerſtoff beſitzen, z. B. Sonnenlicht, Phosphor, Schwefel, Kohle, Zink, Eiſen und andere unedle Metalle, organiſche Subſtanzen u. ſ. w. zerſetzt, indem Manganoxyd niedergeſchlagen und eine braune Färbung erzeugt wird. Auch bei Entziehung des Waſſergehalts wird Manganoxyd ausgeſchieden.

Die Manganſäure enthält

				nach Frommherz
2 Aq.	Mn	=	711,575	59,45
5 „	O	=	500,000	40,55
			1211,575	100,00

Mit Alkalien bildet die Manganſäure theils baſiſche grüne, und theils ſaure rothe Salze. Mit den Metalloxyden ſcheint ſie aber keine ſolche Verbindungen eingehen zu können.

Das baſiſche manganſaure Kali iſt unter dem Namen mineraliſches Chamäleon bekannt; man erhält es am beſten, wenn man 1 Theil Braunſtein mit 3 Theilen Salpeter zu einem feinen Pulver mengt, und in einem heßiſchen Schmelztiegel ſo lange mäßig glüht, bis die zuerſt in Fluß gekommene Maſſe wieder bröcklich geworden iſt. Auch bildet ſich dieſe Verbindung, wenn ein Gemenge von 1 Theil Braunſtein und 2 Theilen kohlenſauren Kali beim Zutritte der Luft längere Zeit glüht. In einem verſchloſſenen Gefäße gelingt der Verſuch nicht.

Das mineraliſche Chamäleon ſtellt eine ſchwarzgrüne bröckliche Maſſe dar, welche in einem verſchloſſenen Gefäße aufbewahrt werden muß, weil ſie ſich an der Luft zerſetzt; in Waſſer löſt es ſich mit ſchöner ſchmaragdgrüner Farbe auf, welche aber bald ins Violette, und dann ins Hellrothe übergeht, was davon herrührt, daß theils durch das Waſſer ſelbſt, und theils durch die Kohlenſäure die Affinität des Kali zur Manganſäure geſchwächt wird. Auf Zuſatz einer Säure erfolgt daher die Farbenveränderung augenblicklich. Subſtanzen aber, welche durch ihre Affinität zum Sauerſtoff wirken, z. B. organiſche Körper, Schwefelwaſſerſtoff, ſchwefelichte Säure, arſenichte Säure u. ſ. w. verändern die grüne und rothe Farbe des Chamäleons ſogleich ins Hellgelbe, worauf ſich braunes Manganoxyd niederſchlägt, und die Flüſſigkeit gänzlich entfärbt.

Glüht man mit 1 Theil Braunſtein nur 1,8 Salpeter, ſo erzeugt ſich doppelmanganſaures Kali, welches ſich ſogleich mit rother Farbe im Waſſer auflöſt. Durch raſches Abdampfen der klaren Auflöſung kryſtalliſirt dieſes

in ſchönen purpurrothen Nadeln, die einen anfangs ſüßen, dann bitterlich herben Geſchmack beſitzen, und luftbeſtändig ſind. Dieſes doppelmanganſaure Kali beſteht nach Unverdorben aus 25,63 Proc. Kali, 52,44 Manganſäure und 21,93 Waſſer.

Mit Natron bildet die Manganſäure ähnliche Verbindungen wie mit Kali. Mit ſalpeterſaurem Baryt und ſalpeterſaurem Strontian bildet der Braunſtein in der Glühhitze ebenfalls manganſaure Salze, welche aber in Waſſer unauflöslich ſind; allein mit Kalk konnte noch keine ſolche Verbindung erzeugt werden.

§. 267.

Cerium, Cerer, Demetrium (Ce = 574,718).

Geſchichte und Vorkommen. In Schweden findet ſich ein derbes Mineral von röthlicher oder brauner Farbe, welches im Jahre 1803 von Klaproth unterſucht und mit dem Namen Ochroit bezeichnet wurde, weil er darin, an Kieſelerde gebunden, eine neue Subſtanz von Ocherfarbe entdeckte, die er nicht zu Metall zu reduciren vermochte. Gleichzeitig wurde daſſelbe Mineral von Hiſinger und Berzelius unterſucht, und mit dem Namen Cerit bezeichnet, weil ſie die darin enthaltene ocherfarbige Subſtanz für das Oxyd eines neuen Metalls hielten, welches ſie zwar nicht reguliniſch darſtellen konnten, inzwiſchen aber, nach dem Planeten Ceres, Cerium nannten. Dieſes Metalloxyd unterſuchten ſie nach allen Beziehungen ſehr genau, um die charakteriſtiſchen Eigenſchaften deſſelben feſtzuſtellen. Vauquelin bewirkte ſpäterhin die metalliſche Darſtellung des mit Eiſen verunreinigten Ceriums. Erſt 1826 mittelte Moſander ein neues beſſeres Verfahren aus, um dieſes Metall im reinen Zuſtande darzuſtellen. Übrigens iſt noch zu bemerken, daß das Cerium auſſer dem

Cererit bis jetzt nur noch in ein paar andern gleichfalls ſchwediſchen und ſeltenen Mineralien, nämlich als kieſelſaures mit Yttererde verbunden und als flußſaures Cerium gefunden werden konnte.

Darſtellung. Um das Cerium darzuſtellen, wird der gepulverte Cerit entweder mit Salpeterſäure oder mit Salzſäure aufgelöſt, die Solution von der Kieſelerde geſchieden, zur Trockne abgedampft, wieder in Waſſer aufgelöſt, und vom Eiſenoxyde getrennt, was entweder dadurch geſchehen kann, daß man aus der mit Ammoniak möglichſt neutraliſirten Auflöſung das Eiſenoxyd mit bernſteinſaurem oder benzoeſaurem Ammoniak fällt, und die davon abfiltrirte Auflöſung des ſalpeterſauren oder ſalzſauren Ceriumoxyds abdampft und glüht; oder dadurch, daß man aus der ſalzſauren Auflöſung des Minerals das Cerium mit dem Eiſenoxyde zugleich mittelſt Ammoniak fällt, und den Niederſchlag mit überſchüſſiger Oxalſäure digerirt, welche das Eiſenoxyd auflöſt, mit dem Cerium hingegen eine in Waſſer unauflösliche Verbindung bildet. Wird dieſes Oxalſaure Cerium im Kohlentiegel dem ſtärkſten Weißglühfeuer ausgeſetzt, ſo läßt es ſich zwar zum Theil als Metall erhalten, allein der größte Theil deſſelben verflüchtiget ſich in der Weißglühhitze nach den Erfahrungen von Vauquelin, Thomſon und Childern.

Nach Moſander läßt ſich das Cerium am beſten auf folgende Weiſe metalliſch darſtellen; das durchs Ausglühen des oxalſauren Ceriums erhaltene Ceriumoxyd wird in einer Porzellänröhre zum Glühen erhitzt, und dann leitet man Schwefelkohlenſtoff dampfförmig hindurch, wodurch Ceriumſulfür gebildet wird. Hierauf erhitzt man dieſes neuerdings in der Röhre, und leitet eine dünne Schicht trocknes Chlorgas hindurch. Das Schwefelcerium zerſetzt ſich dadurch in Ceriumchlorür und Schwefelchlorür; letzte-

res geht mit dem überſchüſſigen Chlorgaſe beim gehörigen Erhitzen dampfförmig fort, und das Ceriumchlorür bleibt als eine weiße poröſe Maſſe in der Röhre. Um dieſes zu zerſetzen, leitet man Waſſerſtoffgas hindurch, welches ebenfalls durch Calciumchlorid möglichſt waſſerfrei gemacht ſeyn muß, wodurch das in der Röhre befindliche überſchüſſige Chlor als Hydrochlorſäure fortgeführt wird, ſo daß zuletzt ganz trocknes reines Ceriumchlorür in der Röhre zurückbleibt. Nun legt man ein Stück Kalium dicht hinter das Ceriumchlorür in die Röhre und bringt es durch gelindes Erwärmen zum Schmelzen, um das etwa noch daranhängende Petroleum zu verflüchtigen, dann erhitzet man das Ceriumchlorür bis zum ſchwachen Glühen und treibt hieranf das Kalium durch gehöriges Erhitzen deſſelben als Dampf darüber, wodurch unter ſchwachem Erglühen Kaliumchlorid erzeugt, und das Cerium reguliniſch ausgeſchieden wird. Um ſicher zu ſeyn, daß das Cerium vollſtändig reducirt ſey, muß man einen Überſchuß an Kalium hindurch treiben, ſo daß es am andern Ende wieder condenſirt und geſammelt werden kann. Nach beendigter Operation und nach dem Erkalten der Röhre wird dieſe zwiſchen der zerſetzten Maſſe und der Stelle, wo das Kalium lag, zerſchnitten, damit das Cerium nicht von dem kohligen Rückſtande des Kaliums verunreiniget werde. So findet man das Cerium als eine ſchwarze oder dunkelrothbraune zuſammenhängende Maſſe, in welcher das Kaliumchlorid eingeſchmolzen iſt. Es iſt leider noch nicht möglich geweſen, dieſes letztere Salz gänzlich zu entfernen, ohne zugleich das Cerium wenigſtens zum Theil wieder zu oxydiren, denn ſucht man es mit Waſſer auszuwaſchen, ſo entwickelt ſich Waſſerſtoffgas, indem das Metall durch ſeine Affinität zum Sauerſtoff auch in der Kälte zerlegend auf das Waſſer wirkt. Am beſten iſt es noch, das Kaliumchlorid mit Alkohol von 0,850 ſpec. Gewicht auszuziehen, weil das Cerium

davon weniger ſchnell oxydirt wird als vom Waſſer und es hierauf im luftleeren Raume zu trocknen.

Eigenſchaften. Das eiſenhaltige Cerium, wie es Vauquelin im Kohlentiegel dargeſtellt hatte, erſchien als kleine weiße metalliſch glänzende Körner, welche ſpröder und härter als Gußeiſen waren, und ein blätteriges Gefüge hatten. Das von Moſander aus dem Chloride mittelſt Kalium dargeſtellte Cerium war durch das Auswaſchen mit Ceriumoxyd und wohl auch mit einem baſiſchen Chlorür verunreiniget, und erſchien als dunkelchocoladbraunes Pulver, welches einen übeln Geruch wie nach Manganwaſſerſtoffgas beſaß. Unter dem Probirſtahl nahm es einen matten graulichen Metallglanz an. Es ſchien keine Leitungskraft für Elektricität zu beſitzen.

Das Cerium iſt wie das Mangan eines der elektropoſitivſten Metalle; es beſitzt zum Sauerſtoffe eine ſo ſtarke Affinität, daß es das Waſſer ſchon in der Kälte zerlegt, und daraus ein ſtinkendes Waſſerſtoffgas entwickelt, indem es ſich zugleich auch mit demſelben zu verbinden ſcheint. Bringt man es in heißes Waſſer, ſo entwickelt ſich das ſtinkende Waſſerſtoffgas mit derſelben Heftigkeit als ob eine Säure zugegen wäre.

An der Luft oxydirt ſich das Cerium bei niedriger Temperatur allmählich, und nimmt eine hellere Farbe an. Wird es aber an der Luft erhitzt, ſo entzündet es ſich, und verglimmt mit Lebhaftigkeit zu Ceroxyd. Mit Salpeter oder chlorſaurem Kali gemengt und erhitzt, verbrennt es mit lebhafter Verpuffung.

Wir unterſcheiden gegenwärtig 2 beſtimmte Oxydationsſtufen des Ceriums, nämlich

a) ein weißes Oxydul, welches als Silicat im Cerit natürlich vorkömmt, und durch Auflöſung des Ceriums

in Säuren auch künſtlich gebildet werden kann. Es beſteht aus

				nach Hiſinger.
1 Äq.	Ce	=	574,718	85,19
1 »	O	=	100,000	14,81
			674,718	100,00

Mit Salpeterſäure bildet das Ceriumoxydul ein in Waſſer und Weingeiſt auflösliches nicht kryſtalliſirbares gelbliches Salz von einem ſtechend ſüßlichen Geſchmack.

Mit überſchüſſiger Salpeterſäure bildet es gleichfalls ein ſaures in Waſſer auflösliches Salz, welches in ametyſtrothen Nadeln oder Prismen kryſtalliſirt. Eben ſo mit überſchüſſiger Selenſäure. Mit Chromſäure ein ſaures auflösliches Salz in rothen Prismen, und mit Arſenikſäure eine nicht kryſtalliſirbare auflösliche Gallerte.

Die meiſten Ceriumoxydulſalze ſind jedoch im einfachen oder neutralen Zuſtande in Waſſer unauflöslich, ſie werden auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft aus dem ſalpeterſauren Salze oder aus dem Ceriumchlorür als weiße Niederſchläge erzeugt, ſo das kohlenſaure, ſchwefelſaure, ſelenſaure, phosphorſaure, arſenikſaure, chromſaure, oxalſaure, weinſteinſaure, bernſteinſaure und benzoeſaure Ceriumoxydul. In freien Säuren ſind dieſe Niederſchläge auflöslich. Das kohlenſaure Salz enthält

	nach Klaproth	Hiſinger	Vauquelin
Ceroxydul	65	57,9	57
Kohlenſäure	23 }	42,1	43
Waſſer	12 }		
	100	100,0	100

Die auflöslichen Ceroxydulſalze werden vom Schwefelwaſſerſtoffe, von der Galläpfeltinktur, vom Zink und Eiſen nicht gefällt.

An der Luft, beſonders beim Erhitzen nimmt das weiße Ceriumoxydul bald eine gelbe dann eine braunrothe Ocherfarbe an, und verwandelt ſich dadurch in Ceriumoxyd, welches aus

				nach Hiſinger
1 Äq.	Ce	=	1149,436	79,31
3 „	O	=	300,000	20,69
			1449,436	100,00

beſteht.

Mit Säuren bildet das braune Ceroxyd ebenfalls theils auflösliche, und theils unauflösliche Salze, ſo z. B. iſt das ſaure Sulfat auflöslich und in goldfarbigen Prismen kryſtalliſirbar, auch das ſaure ſelenſaure und das ſalpeterſaure Ceroxyd iſt in Waſſer auflöslich. Das neutrale Sulfat hingegen fällt als rothes Pulver nieder, das Seleniat als citronengelbes Pulver. Das Carbonat beſteht nach Hiſinger aus 63,83 Proc. Ceriumoxyd und 36,17 Kohlenſäure.

Die Affinität des Ceroxyds zu Säuren iſt geringer als jene des Oxyduls. Aus den auflöslichen Oxydſalzen fällen die ätzenden Alkalien das Oxyd als gelbes Hydrat oder auch als baſiſches Salz.

Wenn man das Ceriumoxyd zum Glühen erhitzt und Waſſerſtoffgas darüber leitet, ſo verliert es einen Antheil ſeines Sauerſtoffs, ohne gänzlich in Oxydul reducirt zu werden, es erſcheint dann als citronengelbes Pulver, welches als eine Verbindung des Oxyds mit Oxydul (Ceroxydoxydul) angeſehen werden kann, auch nach dem Ausglühen des kohlenſauren oder oxalſauren Oxydulſalzes zurückbleibt.

In den ätzenden Alkalien iſt ſowohl das Oxydul als auch das Oxyd des Ceriums unauflöslich; allein mehrere ſaure Cerſalze können mit Alkalien auflösliche Doppelſalze bilden.

Mit Chlor (und höchſt wahrſcheinlich auch mit Brom und Jod) bildet das Cerium auflösliche Haloid-

ſalze in zwei beſtimmten ſtöchiometriſchen Verhältniſſen; beide ſind im Waſſer auflöslich. Das Chlorür kann auch durch Auflöſung des Ceriumoxyduls in Salzſäure und Abdampfung der Solution als Hydrat dargeſtellt werden; es kryſtalliſirt in blaßrothen vierſeitigen Prismen. Das Ceriumchlorid durchs Auflöſen des Oxydes in Salzſäure erzeugt, ſcheint nicht kryſtalliſirbar zu ſeyn, es erſcheint als pomeranzengelbe Flüſſigkeit, welche beim Abdampfen zuerſt gallertartig wird, und dann zu einer röthlichen Maſſe ſchmilzt, welche beim Erkalten erſtarrt. In der Glühhitze entwickelt ſich daraus ein Antheil Chlor, und im Rückſtand bleibt dann Ceriumchlorür.

Mit Fluor bildet das Cerium ein weißes pulveriges in Waſſer unauflösliches Salz.

Auch das Eiſenkyan-Kalium ſchlägt aus den auflöslichen Ceroxydulſalzen ein weißes Eiſenkyanür des Ceriums nieder.

Mit Schwefel läßt ſich das Cerium in wenigſtens zwei beſtimmten Verhältniſſen verbinden. Ein einfaches Schwefelcerium (Ceriumſulfür) als hellzinnoberrothes Pulver erhielt Moſander, als er Ceroxydul in einer Porzellänröhre glühte und Schwefelkohlenſtoff hindurch leitete. Ein wahrſcheinlich doppeltgeſchwefeltes Cerium (Sulfurid erhielt dieſer Chemiker, als er 1 Theil Ceroxyd mit 3 Theilen Schwefelleber zuſammenſchmolz, und dann die Maſſe mit Waſſer behandelte. Es erſchien als kleine gelbgrüne, zuweilen faſt goldgelbe glänzende ſchuppenförmige Kryſtalle, dem Muſivgolde ähnlich. Es wird an der Luft und im Waſſer nicht verändert; von Säuren aber wird es augenblicklich unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas angegriffen, und unter Zurücklaſſung eines Antheils Schwefel in Ceroxydulſalz verwandelt. Bringt man das Schwefelcerium in ätzend. Kalilauge, ſo verwandelt es ſich in ein grünes Pulver, welches Oxyſulphuret zu ſeyn ſcheint.

Mit Selen bildet das Cerium analoge Verbindungen wie mit Schwefel. Moſander reducirte das ſelenichtſaure Ceroxydul in ein braunrothes Selencerium, indem er das Salz in einer Porzellänröhre erhitzte und einen Strom Waſſerſtoffgas hindurch leitete.

Mit Phosphor vereinigte Moſander das Cerium dadurch, daß er Ceroxyd in einer Porzellänröhre zum Weißglühen erhitzte und Phosphorwaſſerſtoffgas hindurch leitete. Es blieb ein grauliches Pulver zurück, welches ſich an der Luft ſchnell oxydirte, von Säuren aber nur ſchwierig und ohne Gasentwicklung angegriffen wurde. Dieſes graue Pulver ſchien aus Phosphorcerium und phosphorſaurem Ceriumoxydul zu beſtehen. Letzteres wird ſelbſt in der Weißglühhitze nicht verändert.

Mit Kohlenſtoff bildet das Cerium ein ſchweres ſchwarzbraunes Pulver, wenn man oxalſaures oder weinſteinſaures Ceroxydul in einem verſchloſſenen Apparate mäßig erhitzt, und den Rückſtand mit Salzſäure behandelt, welche das Ceroxyd aufnimmt, das Kohlenſtoffcerium aber zurückläßt. Dieſes ſchwarze Pulver entzündet ſich, wenn es an der Luft erhitzt wird, und verglimmt mit Lebhaftigkeit zu Kohlenſäure und Ceroxyd.

Durch Kalium läßt ſich das Ceriumoxyd nach Moſanders Verſuchen nicht desoxydiren.

Die Verbindungen des Ceriums mit Metallen ſind noch nicht unterſucht.

§. 268.

Uran, Uranium (Ur = 2711,360).

Geſchichte und Vorkommen. Das Uran findet ſich blos als Oxydul (Pechblende), als Oxydhydrat (Uranocker), als Sulfat, und als Phosphat (Uranglimmer) ſehr ſparſam im Mineralreiche, und wurde vom Klaproth im

Jahre 1789 als eigenthümliches Metall entdeckt, und nach dem Planeten Uranus benannt. Seitdem haben ſich nur wenige Chemiker mit dieſem ſeltenen Metalle beſchäftiget.

Darſtellung. Um das Uran rein und metalliſch darzuſtellen wählt man gewöhnlich das natürliche Oxydul (Pechblende), welches noch am meiſten ergiebig vorkömmt, jedoch mit Eiſen, auch wohl mit andern Metallen (As, Zn, Pb, Co, Cu) und mit Kieſelerde verunreiniget iſt. Dieſes Uranerz wird gepulvert, in Königswaſſer aufgelöſt, die Auflöſung abgedampft, dann wieder in Waſſer unter Zuſatz von etwas Salzſäure aufgelöſt, filtrirt und mit Schwefelwaſſerſtoffgas behandelt, um Arſenik, Blei und Kupfer zu fällen. Die neuerdings filtrirte Auflöſung wird hierauf unter Zuſatz von Salpeterſäure zum Sieden erhitzt, um das durch Schwefelwaſſerſtoff auf die niedrigſte Oxydationsſtufe zurückgeführte Eiſen, wieder höher zu oxydiren, und die Abſcheidung deſſelben zu erleichtern. Zu dieſem Zwecke wird die Flüſſigkeit mit kohlenſaurem Ammoniak überſättiget, wodurch das Eiſenoxyd vollſtändig gefällt, das Uranoxyd aber als Doppelſalz aufgelöſt wird. Es kann nur noch mit etwas Zink und Kobaltoxyd verunreiniget ſeyn. Die von dem Eiſenoxyd abfiltrirte Flüſſigkeit kocht man ſo lange, als kohlenſaures Ammoniak entweicht, wodurch das Uranoxyd nebſt dem Zink- und Kobaltoxyde niedergeſchlagen wird. Den Niederſchlag ſammelt man auf einem Filter, trocknet und glüht ihn bis er ſchwarzgrün geworden iſt, behandelt ihn dann in der Kälte mit verdünnter Salzſäure, wodurch das Zink und Kobalt mit etwas Uranoxyd verbunden aufgelöſt werden, und das reine Uranoxydul im Rückſtande bleibt.

Man kann das Uranoxyd auch dadurch reinigen, daß man die Pechblende mit anderthalb Theilen Salpeter mengt, und in einem Tiegel unter öfterm Umrühren 20 Minuten lang glüht, die Maſſe dann zuerſt mit Waſſer auswäſcht,

um die Kieſelerde, welche nun mit dem Kali des Salpeters verbunden iſt, zu entfernen, und hierauf mit concentrirter Salpeterſäure im Überſchuſſe behandelt, um das Uranoxyd aufzulöſen. Im Rückſtande bleibt der größte Antheil des Eiſenoxyds. Die ſalpeterſaure Auflöſung dampft man faſt bis zur Trockne ab, und löſt die grünliche Maſſe neuerdings in Waſſer, wobei ſich wieder ein Antheil des Eiſenoxyds abſcheidet. Dieſes Abdampfen zur Trockne und Wiederauflöſen kann noch einmal wiederholt werden. Das ſalpeterſaure Uranoxyd wird hierauf mit kohlenſaurem Ammoniak im Überſchuſſe verſetzt, filtrirt, abgedampft und geglüht, um das Ammoniak und die Salpeterſäure zu verjagen, und das Uranoxyd im Rückſtande rein zu erhalten.

Wird dieſes Oxyd zu feinem Pulver zerrieben, in einer Porzellänröhre zum Glühen erhitzt, und trocknes Waſſerſtoffgas hindurch geleitet, ſo erfolgt in wenigen Minuten die Desoxydation des Urans. Auch läßt ſich dieſes Metall auf gleiche Weiſe aus ſeiner Verbindung mit Kalium und Chlor mittelſt Waſſerſtoff, wodurch Salzſäure erzeugt wird, reduciren. In dieſem Falle muß das Metall von dem Chlorkalium und unzerſetzt gebliebenen Antheil der Verbindung durchs Auswaſchen mit Waſſer befreit werden. Auf gewöhnlichem Wege, wenn man nämlich das Uranoxyd mit etwas Öl oder Kohlenpulver gemengt im bedeckten Kohlentiegel dem ſtärkſten Weißglühfeuer ausſetzt, gelingt die Reduction ſchwieriger.

Eigenſchaften. Das mittelſt Waſſerſtoff aus dem Chloride reducirte Uran erſcheint als metalliſch glänzendes rothbraunes Pulver, welches unter dem Mikroſcope regelmäßige Octaeder darſtellt; das aus dem Oxyde mittelſt Waſſerſtoff erhaltene Metall iſt ein leberbraunes Pulver; mittelſt Kohle aber, in der Weißglühhitze reducirt, erſcheint das Uran als eiſengraues Pulver, welches unter dem Mikroſcope ſchwach metalliſch glänzende Nadeln zeigt. Dieſes

Metall iſt alſo ſelbſt in der ſtärkſten Weißglühhitze unſchmelzbar.

An der Luft erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, allein bei anfangender Glühhitze entzündet es ſich, und verbrennt wie Kohle zu *Oxydul*, welches auch natürlich (als Pechblende) vorkömmt, im reinen Zuſtande ein ſchmutziggrünes Pulver darſtellt, und aus

		nach Berzelius	Arfvedſon	Bucholz	Schönberg
1 Äq. Ur	= 2711,36	96,446	96,443	95,1	94
1 „ O	= 100,00	3,554	3,557	4,9	6
	2811,36	100,000	100,000	100,0	100

beſteht.

Mit Säuren bildet es die *Uranoxydulſalze*, welche ſich durch eine grüne Farbe und einen herben Geſchmack auszeichnen.

Das *ſchwefelſaure Uranoxydul* findet ſich natürlich (Uranvitriol), läßt ſich auch leicht künſtlich darſtellen, es kryſtalliſirt in grünen Prismen und iſt im Waſſer auflöslich.

Das *eſſigſaure Uranoxydul* iſt ebenfalls grün und im Waſſer leicht auflöslich, aber kaum kryſtalliſirbar.

Das *kohlenſaure Uranoxydul* erhält man als hellgrünen Niederſchlag, wenn man in ſchwefelſaures oder eſſigſaures Uranoxydul, oder in Uranchlorür-Auflöſung, kohlenſaures Ammoniak tröpfelt. Setzt man aber das kohlenſaure Ammoniak im Überſchuſſe hinzu, ſo löſt ſich der Niederſchlag wieder auf, und man erhält ein *kohlenſaures Uranammoniak* als eine grüne Solution. Beim Erhitzen verflüchtiget ſich daraus die Kohlenſäure ſammt dem Ammoniak, und es präcipitirt ſich reines Uranoxydul.

Durch ätzende Alkalien wird aus den auflöslichen Uranoxydulſalzen das Oxydul als Hydrat mit graugrüner Farbe niedergeſchlagen. An der Luft zieht es bald Sauer-

ſtoff an, und verwandelt ſich in gelbes Oxyd-Hydrat. Auch die Uranoxydulſalze ziehen aus der Luft nach und nach Sauerſtoff an und verwandeln ſich in gelbe Oxydſalze; dieß geſchieht durch Zuſatz von Salpeterſäure auf der Stelle. Das Uran hat alſo in dieſer Hinſicht ſehr viele Ähnlichkeit mit dem Eiſen.

Das Uranoxyd, welches am beſten aus dem Oxydul mittelſt Salpeterſäure erzeugt wird, eine gelbe Farbe beſitzt, und aus der ſalpeterſauren Auflöſung durch ätzende Alkalien niedergeſchlagen werden kann, iſt äuſſerſt ſchwierig, rein darzuſtellen, weil es ſich mit einem Antheil des Fällungsmittels ſo feſt verbindet, daß es kaum möglich iſt, es gänzlich zu trennen; und ſucht man das Oxyd mittelſt Salpeterſäure aus dem Oxydul darzuſtellen, ſo entweicht beim Erhitzen ſehr leicht wieder ein Antheil des Sauerſtoffs. Das Uranoxyd beſteht aus

			nach Arfvedſon	Schönberg
2 Äq.	Ur	= 5422,720	94,733	91,3
3 ;	O	= 300,000	5,267	8,7
		5722,720	100,000	100,0

Mit Säuren bildet das Uranoxyd gelbe, herbe ſchmeckende Salze.

Das ſalpeterſaure Uranoxyd kryſtalliſirt in citronengelben Prismen, röthet das Lackmus, iſt an der Luft zerfließlich und in Waſſer, Alkohol und Äther ſehr leicht auflöslich. Es enthält nach Bucholz 61 Proc. Uranoxyd, 25 Salpeterſäure und 14 Waſſer. Brande fand darin 60,7 Proc. Uranoxyd. In warmer Luft verwittert das kryſtalliſirte Nitrat; beim Erwärmen ſchmilzt es in ſeinem Kryſtallwaſſer, in der Glühhitze verliert es ſeine Säure nebſt einem Antheil des Sauerſtoffs und wird zu Uranoxydul. Eine Auflöſung des ſalpeterſauren Uranoxyds in Weingeiſt bis zu 38° erwärmt, erhitzt ſich von ſelbſt, kömmt

ins Kochen, wobei ſich Salpeteräther entwickelt, und es ſetzt ſich ein gelbes Pulver in reichlicher Menge ab, welches vielleicht reines Uranoxyd iſt. Wird eine Auflöſung des ſalpeterſauren Uranoxyds in Schwefeläther den Sonnenſtrahlen ausgeſetzt, ſo ſetzt ſich daraus Uranoxydul nebſt einer grünen wäſſerigen Auflöſung eines Uranoxydulſalzes ab. (Bucholz).

Wird das ſalpeterſaure Uranoxyd ſo weit erhitzt bis es pomeranzengelb geworden iſt, und ſodann mit Waſſer behandelt, ſo ſcheidet ſich ein baſiſches Nitrat, als gelbes in Waſſer unauflösliches Pulver ab, welches nach Bucholz 92 Prozent Uranoxyd enthält.

Das ſchwefelſaure Uranoxyd iſt ebenfalls in Waſſer und Weingeiſt ſehr leicht auflöslich, und ſauer reagirend. Durchs Abdampfen der Auflöſung erhält man eine gelbe dickliche nicht deutlich kryſtalliſirbare Maſſe.

Das ſelenſaure Uranoxyd läßt ſie zu einer undurchſichtigen Firnißähnlichen Maſſe abdampfen, welche beim vollkommenen Austrocknen weiß und kryſtalliniſch wird.

Das eſſigſaure Uranoxyd kryſtalliſirt in durchſichtigen topasgelben quadratiſchen Prismen, welche vierflächig zugeſpitzt ſind.

Zu den in Waſſer unauflöslichen oder wenigſtens ſchwerauflöslichen Uranoxydſalzen, welche man aus dem Nitrate oder Acetate auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft leicht erzeugen kann, gehören folgende:

Das kohlenſaure Uranoxyd; es fällt als citronengelbes Pulver nieder, welches ſich aber bei einem Überſchuſſe von kohlenſaurem Ammoniak oder kohlenſaurem Kali leicht wieder auflöſt zu einem kryſtalliſirbaren gelben Doppelſalze.

Das phosphorſaure Uranoxyd wird gleichfalls als hellgelbes Pulver niedergeſchlagen, welches nach

Laugier 61 Proc. Uranoxyd, 16,6 Phosphorſäure, und 22 Waſſer enthällt, und in freier Phosphorſäure, ſo wie auch in kohlenſaurem Ammoniak auflöslich iſt.

Das boraxſaure, wolframſaure, molybdänſaure, chromſaure, arſenikſaure, das oxalſaure, weinſteinſaure, citronenſaure und gallusſaure Uranoxyd können ebenfalls als gelbe Niederſchläge erzeugt werden.

Gegen Salzbaſen verhält ſich das Uranoxyd wie eine ſchwache Säure, welche gerne unauflösliche Verbindungen bildet; wenn daher Uranoxydſalze mit überſchüſſigem ätzenden Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Kalk u. ſ. w. zerlegt werden, ſo erhält man gelbe Niederſchläge, in welchen ein Theil des Fällungsmittels feſt verbunden iſt, und durchs Auswaſchen nicht entfernt werden kann, ſo daß dieſe Niederſchläge für uranſaure Salze gehalten werden könnten.

Die Haloidſalze des Urans ſind ebenfalls entweder grün, und den Oxydulſalzen entſprechend, oder gelb und nach der Analogie der Oxydſalze gebildet.

Das Uranchlorür (ſalzſaure Uranoxydul) erhält man durchs Auflöſen des Uranoxyduls in Salzſäure, oder auch dadurch, daß man das gelbe Uranchlorid in Äther auflöſt und den Sonnenſtrahlen ausſetzt, wodurch es einen Antheil Chlor verliert und in grünen Flocken niederfällt, welche in Waſſer auflöslich ſind. Es iſt kaum möglich, dieſes Salz durchs Abdampfen in regelmäßigen Kryſtallen darzuſtellen.

Das Uranchlorid (ſalzſaure Uranoxyd), durch Auflöſung des Oxyds in Salzſäure dargeſtellt, kryſtalliſirt in gelblichgrünen geſchobenen vierſeitigen Tafeln, welche an der Luft zerfließlich, und in Waſſer, Alkohol und Äther auflöslich ſind.

Ein Urankaliumchlorid (ſalzſaures Uranoxyd-kali) wird gebildet, wenn man ein Gemiſch von Uranchlorid mit überſchüſſigem Kaliumchlorid zur Kryſtalliſation abdampft. Es kryſtalliſirt in citronengelben ſchiefen vierſeitigen Prismen oder rhom. Tafeln. Nach Arfvedſon beſteht dieſes Salz aus 17,37 Proc. Kali, 55,65 Uranoxyd, 20,50 Salzſäure und 6,49 Waſſer.

Mit Brom, Jod und Fluor bildet das Uran analoge in Waſſer auflösliche Verbindungen wie mit Chlor.

Das Urankyanid iſt im Waſſer unauflöslich; es präcipitirt ſich als gelblichweißes Pulver, wenn ein Uranoxydul oder Oxydſalz mit Kyankalium vermiſcht wird. Das eiſenblauſaure Kali präcipitirt aus den Uranoxydulſalzen ein braunrothes Uraneiſenkyanid.

Mit Schwefel läßt ſich das Uran verbinden, wenn man in einer Porzellänröhre Uranoxydul glüht, und Schwefelkohlenſtoff dampfförmig darüber leitet. Das Uranſulfür iſt ſchwarz, und giebt beim Reiben einen ſchwarzen glänzenden Strich, und wird von der Salzſäure wenig angegriffen, dagegen von der Salpeterſäure ſchon in der Kälte unter Abſcheidung von Schwefel oxydirt und aufgelöſt. Schwefelwaſſerſtoff, über glühendes Uranoxydul geleitet, bildet blos metalliſches Uran, dem nur wenig Schwefeluran beigemiſcht iſt, oder vielmehr Schwefeluran mit Überſchuß an Metall.

Die Uranoxydul- und Oxydſalze werden vom Schwefelwaſſerſtoffe nicht zerſetzt, allein mit Schwefelamonium und mit den übrigen Schwefellebern geben ſie einen ſchwarzen Niederſchlag von Schwefeluran.

Die Verbindungen des Urans mit Metallen ſind noch wenig unterſucht. Arfvedſon fand, daß, wenn man das Uranoxyd mit andern Metalloxyden, z. B. mit

Eiſen, Kupfer- Bleioxyd u. ſ. w. miſcht, in einer Porzellänröhre zum Glühen erhitzt und Waſſerſtoffgas darüber leitet, Uranmetalle erzeugt werden können, welche pyrophoriſch ſind, und an der Luft ſchon bei gewöhnlicher Temperatur verbrennen, indem ſie ſich wieder vollſtändig oxydiren.

Dieſe Erſcheinung rührt wahrſcheinlich daher, weil das Uran auf der höhern Oxydationsſtufe gegen baſiſche Oxyde wie eine ſchwache Säure ſich verhält.

Electropoſitives ſchwerdesoxydirbares dehnbares Metall.

§. 269.

Eiſen, Ferrum, Mars (Fe = 339,213).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes am allgemeinſten verbreitete und nützlichſte aller Metalle iſt, wegen der Schwierigkeit ſeiner Reduction und Reinigung ſpäter im reinen reguliniſchen Zuſtande erkannt und benützt worden, als andere ſchon gediegen vorkommende oder leicht desoxydirbare Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer, Blei. Indeſſen ſcheint es doch ſchon zu Moſes Zeiten bekannt geweſen zu ſeyn. Das Vorkommen des Eiſens iſt eben ſo mannigfaltig als häufig; gediegen findet man es nur an wenigen Punkten auf der Oberfläche unſerer Erde; im Innern der Gebirge gar nie, nämlich als Meteoreiſen mit Nickel und Chrom verbunden. Es fallen bisweilen ſolche Meteoreiſenmaſſen aus der Atmoſphäre auf unſere Erde, ohne daß man ihren Urſprung zu entdecken im Stande iſt; in Sibirien, Mexiko, Ungarn, Böhmen u. ſ. w. ſind ſehr große mehrere Centner ſchwere Maſſen davon gefunden worden. Mit Kohlenſtoff verbunden, findet ſich das Eiſen als Graphit; mit Schwefel in verſchiedenen Verhältniſſen verbunden findet es ſich ſehr häufig als Schwefelkies, Strahlkies, Magnetkies, Leberkies, Arſenikkies; am allerhäufigſten aber und überall findet ſich das Eiſen mit Sauerſtoff und Säuren verbunden, z. B. als Magneteiſenſtein, Eiſenglanz, Rotheiſenſtein, Brauneiſenſtein, Thoneiſenſtein, Röthel, Eiſenocker, Raſeneiſenſtein, Lievrit, Eiſenkieſel, Spatheiſenſtein, Chromeiſen, Titaneiſen, arſenikſaures Eiſen, phosphor-

ſaures Eiſen, Eiſenvitriol u. ſ. w. ja die meiſten erdigen Mineralien enthalten Eiſenoxyd; in ſehr vielen Mineralwäſſern finden wir kohlenſaures Eiſenoxydul; in der Aſche der Steinkohlen und ſehr vieler Pflanzen, im Blute und andern thieriſchen Subſtanzen iſt gleichfalls Eiſen enthalten.

Darſtellung. Das Ausſchmelzen und Reinigen des Eiſens im Großen iſt Gegenſtand des Eiſenhütten-Prozeſſes; dieſer zerfällt in zwei Hauptoperationen: nämlich 1) in das Eiſenſchmelzen, und 2) Eiſenfriſchen.

Die Erze, woraus Eiſen geſchmolzen wird, enthalten dieß Metall im oxydirten Zuſtande, Magneteiſenſtein, Eiſenglanz, Roth- und Brauneiſenſtein, Spatheiſenſtein (kohlenſaures Eiſenoxydul) geben das beſte Eiſen; auch aus Thoneiſenſtein, worin das Eiſenoxyd mit Kieſel- nnd Thonerde verbunden iſt, wird mitunter ſehr gutes Eiſen gewonnen. Diejenigen Erze aber, welche Schwefeleiſen oder ſchwefelſaures, oder phosphorſaures Eiſen enthalten, z. B. der Raſeneiſenſtein, das Sumpferz, Wieſenerz, Eiſenpecherz ꝛc. geben ein weniger brauchbares Eiſen, weil es ſchwer iſt, allen Schwefel und Phosphor daraus zu entfernen.

Die Erze kommen entweder ſchon hinreichend zerkleinert aus den Bergwerken, oder ſie müſſen vor ihrer Ausſchmelzung erſt gepocht werden. Nur ſolche Erze, welche hinreichend reich ſind, und 40 bis 50 Procent von ihrem Gewichte Eiſen geben, können mit Vortheil ausgeſchmolzen werden; ärmere Erze werden dadurch benutzbar gemacht, daß man ſie mit reichern mengt (gattirt), ſo daß die Gattirung auf ungefähr 50 Procent Eiſen kömmt. Sind die erdigen Beſtand- und Gemengtheile der Erze ſchwerſchmelzbar oder unſchmelzbar, z. B. Kalk, Thon, Quarz, ſo müſſen die Erze vor dem Ausſchmelzen auch noch mit ſolchen Zuſchlägen (Flußmitteln) verſetzt werden, welche im Stande ſind, mit dem erdigen Gehalte der Erze gehörig ſchmelz-

bare Verbindungen einzugehen, welche als Schlacke vom Eiſen getrennt werden können. Dieſe ſchmelzbaren Verbindungen ſind ſtets Silicate; enthält alſo z. B. der Eiſenſtein kohlenſauren Kalk, ſo muß ein thoniger Zuſchlag z. B. Thonſchiefer, Hornblende, Baſalt, Wacke, oder was ſonſt in der Nähe Geeignetes zu haben iſt, beigegeben werden, um ein ſchmelzbares Kalk- Thonſilicat zu bilden; enthält er hingegen Quarz oder ein unſchmelzbares Thonſilicat, ſo muß Kalkmergel, Kalkſtein, Flußſpath u. d. gl. beigeſetzt werden, um denſelben Zweck zu erreichen. Einige Eiſenerze enthalten aber ihre erdigen Theile bereits in einem ſolchen Verhältniſſe, daß ſie ohne Zuſchlag ſchmelzbar ſind; dieß iſt z. B. der Fall bei dem körnigen Thoneiſenſteine, welcher nebſt Thonſilicat auch kohlenſauren Kalk enthält. Aber auch die reinſten Eiſenerze, welche wenig oder gar nichts von erdigen Beimengungen natürlich enthalten, müſſen vor dem Ausſchmelzen mit einem Zuſchlage verſehen werden, wozu die Hochofenſchlacke ſelbſt wieder dienen kann, um das reducirte Eiſen im Ofen vor neuer Oxydation durch die Gebläsluft zu ſchützen, und das Zuſammenſchmelzen deſſelben in eine Maſſe zu befördern.

So vorbereitet werden die Erze ſchichtweiſe zwiſchen Kohlen ausgebreitet einem Schachtofen übergeben, in deſſen unterm Theil mittelſt Gebläs eine hinreichend ſtarke Weißglühhitze unterhalten wird *). Die Kohlen, wozu Holz-

*) Ein ſolcher Schachtofen iſt ein ſenkrechter gemauerter Schlauch in der Mitte mit einer bauchigen Erweiterung, und gegen den untern Theil zu ſeitwärts mit Öffnungen für das Gebläſe, ſo, daß er mit einem rieſenmäßigen Windofen verglichen werden kann; im untern Theil bildet der Schlauch einen verengten Raum, welcher die Stelle des Schmelztiegels vertritt, indem ſich darin das ausgeſchmolzene Eiſen und die daraufſchwimmende Schlacke ſammelt. Fig. 21 ſtellt den ſenkrechten Durchſchnitt eines ſolchen Ofens beiläufig dar, um die Vorſtel-

kohlen oder Steinkohlen-Coaks genommen werden, dienen in dem obern Theile des Ofens zur Röſtung des Erzes um es mürber zu machen, flüchtige, vorzüglich wäſſerige Theile fortzutreiben, und es ſo zur völligen Zerſetzung vorzubereiten; in dem mittlern und untern Theile des Ofens, in dem eigentlichen Schmelzraume dienen ſie nicht nur zur Hervorbringung der Hitze, ſondern auch zugleich zur Desoxydation des Metalls. Da aber das Eiſen ſelbſt

lung und die Beſchreibung der einzelnen Theile deſſelben zu erleichtern. Die Mündung des Schachts, wodurch Kohlen und Erz ſchichtenweiſe eingetragen werden, a, heißt die Gicht; der Raum und das Dach darüber heißt der Gichtmantel. b, iſt der Kernſchacht, c, die Raſt oder der Kohlenſack, wo die Reduction des Eiſens vor ſich geht, und die Schmelzung beginnt; d, iſt die Formgegend, wo durch das Gebläſe die Kohlen angefacht und zur Weißglühhitze gebracht werden; der Kanal, wodurch der Luftſtrom ſeitwärts in den Ofen geleitet wird, heißt die Form; e, iſt das Geſtell, wo ſich das flüſſige Eiſen und die Schlacken ſammeln; f, iſt der Bodenſtein, oder Geſtellſtein, welcher unten den Ofen ſchließt, und den Boden des Geſtells bildet; gg, ſind die Formſeiten oder Gewölbe auf beiden Seiten, wo ſich das Gebläſe befindet, welches aber gewöhnlich nur auf einer Seite angebracht iſt. Die vordere Seite, die ſogenannte Bruſt, der Arbeitsort, wo die Schlacken und das Eiſen abgelaſſen werden, konnte hier nicht angezeigt werden. Der Ofen iſt durch ein äuſſeres Mauerwerk hhhh, welches Mantel oder Rauhmauer, Rauhſchaft genannt wird, umgeben und befeſtiget; zwiſchen dieſer und dem Schacht iſt die Füllung ii mit Steinen, Schlacken, Sand oder Aſchen ausgefüllt, um die Ableitung der Wärme nach Außen zu vermindern, und das Zerſprengen des Gemäuers durch die Ausdehnung der Hitze zu verhindern. Auch ſind in dem Gemäuer um den Schacht und im Fundamente des Ofens Kanäle (Abzüchte) angebracht um die Feuchtigkeit abzuhalten. Dieſe Öfen haben eine Höhe von 20 bis 30 Fuß und darüber. Man unterſcheidet

eine vorzügliche Affinität zum Kohlenſtoffe beſitzt, ſo kann auf dieſem Wege auch aus dem reinſten Eiſenoxyde nie ein reines Eiſen dargeſtellt werden, indem ſich ſtets eine Verbindung deſſelben mit Kohlenſtoff erzeugt. Da ferner in den Eiſenerzen gewöhnlich noch andere Beſtandtheile und verunreinigende Beimengungen vorzukommen pflegen, welche ſich gleichfalls reduciren und mit dem Eiſen metalliſch verbinden können, z. B. Mangan, Titan, Chrom, Schwefel, Phosphor, Silicium, Alumium, Calcium, Magneſium u. ſ. w., und da dieſes auch von den metalloidiſchen Be-

---

1) Stücköfen oder Wolfsöfen, worin nur ſehr reine und leicht ſchmelzbare Erze verſchmolzen werden können; ſie haben keine Einrichtung zum Ablaſſen der ſchmelzenden Schlacke und des Eiſens; es bleibt darin alles beiſammen, bis der Schmelzraum voll iſt; worauf man das Feuer ausgehen läßt, und die Bruſt des Ofens aufreißt, um die ausgeſchmolzene Maſſe herauszubringen. Dieſe Stücköfen ſollen nur in Schweden noch gebräuchlich ſeyn.

2) Blaaöfen, dieſe haben im Geſtell an der Arbeitsſeite eine Öffnung, den Abſtich oder das Auge, welches verſtopft gehalten, und von Zeit zu Zeit mit einer Eiſenſtange geöffnet wird, um aus dem Schmelzraume abwechſelungsweiſe die Schlacke abzuziehen, und das flüſſige Eiſen abzulaſſen. Dieſe Blaaöfen ſind ſehr gewöhnlich in Gegenden, wo man reiche gutartige Erze, z. B. Magneteiſenſtein, Eiſenglanz, Roth- und Brauneiſenſtein, körnigen Thoneiſenſtein, Spatheiſenſtein verſchmilzt.

3) Hochöfen, dieſe unterſcheiden ſich von den Blaaöfen nicht immer durch eine größere Höhe, ſondern hauptſächlich nur dadurch, daß das Geſtell an der vordern Seite mit einem offenem Vorheerde verbunden iſt, in welchen das ausgeſchmolzene Produkt abfließt und von Zeit zu Zeit ausgeſchöpt werden kann, ohne ein Anſtechen nöthig zu machen; ſie ſind hauptſächlich für Erze, welche eine ſehr zähe Schlacke geben, beſtimmt. Dieſe Blaa- und Hochöfen bleiben mehrere Monate und Jahre lang im Gange bis ſie ſchadhaft werden, oder bis ſonſt ein Umſtand eine Unterbrechung des Schmelzprozeſſes nöthig macht.

ſtandtheilen der Kohlenaſche ſelbſt gilt; ſo iſt das erſte Product der Ausſchmelzung, nämlich das Roheiſen oder Gußeiſen immer eine ſpröde bald graue, und bald weiße Legirung des Eiſens mit Kohlenſtoff, Mangan, Silicium, Calcium, bisweilen auch mit Schwefel, Phosphor, Titan, Chrom u. d. gl. Dieſer Umſtand auf der einen, und die auſſerordentliche Schwerſchmelzbarkeit und Leichtoxydirbarkeit des Eiſens, macht die Reindarſtellung deſſelben äuſſerſt ſchwierig und verwickelt.

Die Umwandlung des ſpröden Roheiſens in geſchmeidiges Stabeiſen geſchieht durch den ſogenannten Friſchprozeß auf eigenen Hütten. Das in unförmliche Maſſen (Gänze, Friſchſtücke) ausgeſchmolzene Roheiſen wird auf einem Heerd vor dem Gebläſe zwiſchen Kohlen ſoweit erhitzt, daß es glühend und weich wird, dann unter einen großen Hammer gebracht und gegerbt, d. h. durch die Gewalt des Hammers geknettet und durchgearbeitet, wobei die verunreinigenden Theile als Schlacke abfallen, bis das Eiſen gehörig rein, zähe und dehnbar iſt. Dieſer Eiſenfriſchprozeß gründet ſich darauf, daß ſich das Roheiſen im Friſchfeuer oberflächlich oxydirt und mit Schlacke bedeckt. Durch den Hammer wird das Oxyd in die Maſſe des Eiſens ſelbſt hineingegerbt, und ſo wieder zerſetzt, indem es ſeinen Sauerſtoff an die leichter oxydirbaren verunreinigenden Theile, an den Kohlenſtoff, das Mangan, Chrom, Titan, Schwefel, Phosphor, Silicium u. ſ. w. abgiebt. Das dadurch erzeugte Kohlenoxydgas verurſacht eine kochende Bewegung auf der Oberfläche der Metallmaſſe, und verbrennt mit blauer Flamme, die Kohlenſäure geht gasförmig fort; die übrigen Oxyde aber in Verbindung mit einem beträchtlichen Theile Eiſenoxyd fallen als Schlacke ab. Bei dieſem Friſchprozeſſe verliert das Roheiſen 16, 20, 30 ja gegen 36 Procent an ſeinem Gewichte, je nachdem es

mehr oder weniger unrein war, und je nachdem das Friſchen ſelbſt gut oder fehlerhaft betrieben wird.

Wird gutes Roheiſen, vorzüglich ſolches, welches aus Spatheiſenſtein, auch aus Magneteiſenſtein, Glanz- und Brauneiſenſtein erzeugt worden, und auſſer Kohlenſtoff und Mangan nur wenige verunreinigende Beſtandtheile enthält, in einem Tiegel unter einer Decke von Eiſenhammerſchlag und Kohle dem Gebläſe ausgeſetzt, ſo verliert es ſeinen Überfluß an Kohlenſtoff und verwandelt ſich in Stahl.

Das Stabeiſen, welches nur noch ſehr wenig Kohlenſtoff enthält, iſt im Stande davon wieder eine größere Menge bis zur Stahlbildung aufzunehmen, wenn es als dünne Stangen mit einem kohligen Pulver umhüllt und in verſchloſſenen thönernen Tiegeln oder Käſten 5 bis 8 Tage lang einer angemeſſenen Rothglühhitze ausgeſetzt (cämentirt) wird. Auch bildet ſich Stahl, wenn Stabeiſen in Drehſpänen von Roheiſen bei der Kirſchrothglühhitze cämendirt wird.

Dieſer durch Cämentation des Stabeiſens mit Kohle erzeugte Stahl wird noch gleichartiger und gewinnt an Güte, wenn er in einem Tiegel unter einer Glasdecke bis zum Schmelzen erhitzt wird. Man unterſcheidet alſo drei Haupt-Stahlſorten, nämlich

1) Rohſtahl (Schmelzſtahl oder Friſchſtahl), welcher unmittelbar aus dem Roheiſen gewonnen wird.
2) Cämentſtahl (Brennſtahl), aus Stabeiſen durch Cämentation mit Kohle erzeugt;
3) Gußſtahl, durchs Schmelzen des Cämentſtahls unter einer Glasdecke.

Eigenſchaften. Wir wollen nun das Eiſen in ſeinen drei Hauptzuſtänden, nämlich 1) als Roheiſen, 2) als Stahl, und 3) als Stabeiſen näher betrachten.

1) Roheiſen (Gußeiſen). Es beſitzt nach der natürlichen Verſchiedenheit der Erze, woraus es gewonnen wurde, nach der verſchiedenen Vorbereitung und Beſchickung derſelben und nach dem Verfahren beim Rohſchmelzen die verunreinigenden Beſtandtheile in ſehr abweichenden Verhältniſſen, daher auch verſchiedene Eigenſchaften. Der Kohlenſtoff iſt darin ſtets vorhanden, und beträgt 1 bis 4 Procent. Mangan findet ſich gleichfalls ſehr häufig, vorzüglich in dem aus Brauneiſenſtein und manganhaltigen Spatheiſenſtein gewonnenen Eiſenſorten. Titan findet ſich hauptſächlich in dem aus Magneteiſenſtein dargeſtellten Eiſen. Chrom und Kupfer kommen ſeltener vor. Silicium und Calcium ſind häufig vorhanden, Alumium und Magneſium hingegen ſcheinen ſelten im Roheiſen vorzukommen. Schwefel und Phosphor machen gewöhnlich einen Beſtandtheil der geringen Roheiſenſorten aus. Nach Farbe, Dichtigkeit, Zähigkeit, Glanz und Verhalten im Feuer unterſcheiden wir folgende zwei Hauptſorten des Roheiſens: a) Weiſſes (grelles) Roheiſen, auf dem Bruche weiß, ſtark glänzend, von einem grobkörnigen oder blätterigen Gefüge; dünngrell heißt es, wenn der Bruch leicht und fein iſt, wenn ſich das Eiſen gegen Meißel und Feile ziemlich hart, und beim Schmelzen dünnflüſſig zeigt, im Guße aber löcherig und auf der Oberfläche uneben wird; dickgrell wird es genannt, wenn der Bruch blätterig ſtrahlig und dabei das Eiſen ſo hart iſt, daß es von der Feile kaum angegriffen wird; es iſt übrigens ſehr ſpröde, im Schmelzen dickflüſſig, daher zu Gußwaaren nicht geeignet, muß daher meiſtens verfriſcht und auf Stabeiſen verarbeitet werden. Thénard berechnet aus den von Mushet, Faraday, Stodart u. A. angeſtellten Analyſen, daß das weiße Roheiſen in 1000 Theilen 962,7 Eiſen, 6,6 Kohle,

15,2 Mangan, 0,5 Kupfer und 14,8 Schlacke aus Eiſenoxydul, Kieſelerde, Kalk ꝛc. enthält.

b) Graues Roheiſen; dieſes iſt entweder lichtgrau (gares Roheiſen) mit feinem Korn und dichtem Bruche; es ſchmilzt dünnflüſſig, erſtarrt nicht zu ſchnell und iſt zu Gußwaaren ſehr tauglich; oder es iſt grau (buntes halbirtes Roheiſen) mit gröbern Korn und gleichfalls dichtem Bruche; oder endlich ſchwarzgrau (ſchwarzes, übergares Roheiſen) mit grobem Korn und bisweilen kleinblätterigem Bruche; für Feile und Meißel iſt es weich, aber nicht zähe, es iſt meiſtens dickflüſſiger als das lichtgraue und mittelgraue Roheiſen, daher für leichte Gußwaaren nicht wohl geeignet; die Oberfläche iſt nach dem Guße meiſtens mit dünnen Graphit-Schuppen bedeckt. Im Mittel aus mehrern Analyſen enthält das graue Gußeiſen in 1000 Thlen 937,9 Eiſen, 27,6 Kohlenſtoff, 6,4 Mangan, 0,8 Kupfer, 2,1 Phosphor, eine Spur Schwefel und 22,1 Schlacke aus Eiſenoxydul, Kieſelerde, Kalk u. ſ. w.

Berzelius fand in einem guten grauen Roheiſen vom Eiſenwerke Lecö (in Schweden) in 1000 Theilen 916,6 Eiſen, 39,0 Kohle, 45,7 Mangan, 2,5 Silicium und 1,2 Magneſium.

Sämmtliche Roheiſen-Arten haben das mit einander gemein, daß ſie für ſich ohne weitern Zuſatz ſchmelzbar ſind, und ſich gießen laſſen, daß ſie mehr oder weniger ſpröde ſind (das ſchwarzgraue am wenigſten, das dickgrelle am meiſten), daher einen ſtarken Klang haben, und ſich weder kalt noch warm ſchmieden und ſtrecken laſſen, daß ſie ſpecifiſch leichter ſind, als reines Eiſen; in einer Mittelzahl aus mehrern Verſuchen wird das ſpecifiſche Gewicht des Roheiſens zu 7,251 angenommen, und daß es eine geringere Affinität zum Sauerſtoff beſitzt, mithin weniger leicht roſtet, als das reine Eiſen, weil dieſes Metall darin an Kohlenſtoff c. gebunden, mithin in ſeiner Affini-

tät zum Sauerſtoff geſchwächt iſt. Das beſte graue Roheiſen wird aus dem Spatheiſenſtein gewonnen, es liefert in der Regel auch den beſten Stahl und das beſte Stabeiſen. Das lichtgraue auch das mittelgraue Roheiſen ſchmilzt in der Weißglühhitze ſehr dünnflüſſig, erſtarrt beim Erkalten nicht zu ſchnell, und iſt nach dem Erſtarren dicht und ohne Höhlungen; daher taugt es für feine Gußwaaren. Das grelle Roheiſen wird meiſtens aus Raſen- und Sumpferz gewonnen und läßt ſich nicht ſehr fein ausgießen; es iſt für ſolche grobe Gußwaaren geeignet, welche eine vorzügliche Stärke und Härte beſitzen müſſen, z. B. für Walzen, Kugeln, Amboſe u. d. gl.

Tröpfelt man Salpeterſäure auf polirtes Roheiſen, ſo bildet ſich ein ſchwarzer Fleck, welcher vom Kohlenſtoffe des Roheiſens herrührt. Sucht man das Roheiſen gänzlich in Salpeterſäure aufzulöſen, ſo entwickelt ſich Salpetergas und kohlenſaures Gas, und im Rückſtande bleiben ungefähr 4 Procent eines ſchwärzbraunen kohligen Pulvers, welches in ätzenden Alkalien auflöslich iſt, wie Ulmin, und beim Erhitzen wie Torf riecht, und an der Luft mit Zurücklaſſung einer röthlichen Aſche verbrennt. In verdünnter Schwefelſäure und Salzſäure löſt ſich das graue Gußeiſen leichter auf, als das weiße; das dabei ſich entwickelnde Waſſerſtoffgas beſitzt einen ſehr widerlichen Geruch, und enthält eine ölige in Alkohol auflösliche Kohlenſtoff-Verbindung, wahrſcheinlich auch Kohlenwaſſerſtoffgas; bisweilen auch Schwefel- und Phosphorwaſſerſtoffgas.

2) Stahl. Dieſer unterſcheidet ſich vom Roheiſen durch einen geringern Gehalt an Kohlenſtoff und durch größere Reinheit. Der Rohſtahl (Schmelz- oder Friſchſtahl) iſt im Bruche grobkörnig dunkelgrau, leicht zu ſchmieden und zu ſchweißen ohne ſeine Stahlnatur zu verlieren. Der Cämentſtahl (Brennſtahl) iſt heller und feiner im Korn, und verliert durch die Schweißhitze ſehr leicht ſeine

Stahlnatur. Der Gußſtahl endlich iſt viel feiner im Korn auch härter als andere Stahlſorten; er nimmt die ſchönſte Politur an. Eine vorzügliche Sorte Gußſtahl iſt der Indiſche Stahl oder Wootz.

Im Allgemeinen unterſcheiden ſich die verſchiedenen Stahlſorten, einerſeits vom Roheiſen andererſeits vom Stabeiſen durch folgende Eigenſchaften; der Stahl iſt weißer und feinkörniger im Bruche; er nimmt eine ſehr ſchöne Politur an, und iſt dann weißer und glänzender, als das reinſte Eiſen. Nach dem Guße oder nach der Cämentation iſt er ſehr hart und ſpröde, wird er aber geglüht (angelaſſen) ſo wird er, bei langſamem Erkalten weich wie Stabeiſen, und elaſtiſcher als dieſes. Wenn man weichen elaſtiſchen Stahl neuerdings glüht, und durch Eintauchen in kaltes Waſſer plötzlich abkühlt (ablöſcht), ſo wird er wieder hart und ſpröde; daher nennt man dieſes Ablöſchen auch Härten. Die Härte und Sprödigkeit wird dabei um ſo größer, je reicher an Kohlenſtoff der Stahl iſt. Bei einem gewiſſen Grade dieſes Temperaturwechſels nimmt er aber eine bedeutende Härte an, ohne ſeine Elaſticität zu verlieren.

Wird polirter Stahl über glühenden Kohlen oder durchs Eintauchen in geſchmolzenes Blei erhitzt, ſo läuft er auf ſeiner Oberfläche mit verſchiedenen Farben an; zuerſt wird er ſtrohgelb, dann dunkelgelb, hierauf purpurfarbig, bei ſtärkerer Hitze violett, dann dunkelblau und endlich hellblau. Dieſes Anlaufen beruht auf der Bildung einer äuſſerſt feinen Lage von Eiſenoxydul auf der Oberfläche.

Das ſpec. Gewicht des Stahls iſt größer als das des Roheiſens, ja es übertrifft ſogar bisweilen jenes des Stabeiſens, denn es beläuft ſich beim Gußſtahl bis auf 7,919; das ſpec. Gewicht des gewöhnlichen Cämentſtahls iſt aber nur 7,795, ja beim Wootz wurde es ſogar nur zu

7,666 gefunden. In der Rothglühhitze läßt ſich der Stahl ſchmieden und ſchweißen, und in der Weißglühhitze iſt er leichter ſchmelzbar als Stabeiſen, aber ſchwieriger als Roheiſen; er nimmt den Magnetismus ſchwieriger an, behält ihn aber feſter als Stabeiſen. Der Stahl roſtet leichter als das Roheiſen, aber weniger leicht als Stabeiſen. Salpeterſäure macht auf Stahl einen ähnlichen ſchwarzen Fleck, wie auf Roheiſen. Bei der Auflöſung deſſelben in verdünnter Salpeterſäure oder Salzſäure hinterläßt derſelbe ein ſchwarzes graphitähnliches Pulver.

Im Allgemeinen iſt derjenige Stahl der beſte, welcher das größte ſpecifiſche Gewicht hat, welcher auf ſeinem Bruche das feinſte und in allen Theilen das gleichartigſte Korn hat, beim geringſten Hitzegrad und Ablöſchen die größte Härte annimmt; nach dem Härten den ſtärkſten Schlag aushält, ohne zu brechen; zum Anlaufen die größte Wärme fordert; beim Schmieden ſich am beſten ſchweißen läßt ohne zu berſten, ſich umlegen und gerben läßt, und dabei am wenigſten von ſeiner Stahlnatur verliert; endlich beim Schleifen und Poliren am gleichmäßigſten und nicht eiſenſtriemig iſt.

Was die Beſtandtheile des Stahls betrifft, ſo enthält nach Mushet der härteſte Gußſtahl 1/60, der weniger harte 1/90, und der gewöhnliche ungefähr 1/100, der weiche Stahl nur 1/120 Kohlenſtoff. Auſſerdem enthält der Stahl noch andere Beſtandtheile des Roheiſens in ſehr geringen Verhältniſſen, nämlich Kupfer, Chrom, Mangan, Silicium, Alumium, Phosphor u. ſ. w., worauf ſich die Verſchiedenheit der Stahlſorten größtentheils gründet. Selbſt in dem beſten Stahle hat man etwas Mangan und Silicium, letzteres zu 5 bis 8 in 1000 Theilen gefunden. Der bunte oder damaſcirte Stahl wird durchs Zuſammenſchweißen zweier oder mehrerer Stahlſorten erzeugt. Der Wootz nimmt durch Eintauchen in Säuren ebenfalls ein

damaſcirtes Anſehen an, und enthält Alumium und Silicium.

3) Stabeiſen (Schmiedeeiſen, Friſcheiſen). Dieſes iſt beinahe reines Eiſen, denn es enthält nur noch wenig, etwa 1/2 Procent Kohlenſtoff, bisweilen noch eine Spur Silicium, Mangan, Kupfer u. ſ. w.; daher erzeugt die Salpeterſäure auf demſelben keinen ſchwarzen, ſondern nur einen grauen Fleck; es hat eine graulichweiße Farbe, viel Glanz, einen faſerigen und hackigen Bruch, ein ſpec. Gewicht von 7,207 bis 7,788; es iſt ſehr zähe, dehnbar, elaſtiſch und geſchmeidig und läßt ſich ſowohl glühend als kalt unter dem Hammer ſtrecken und biegen, ohne zu berſten; unter allen dehnbaren Metallen iſt es das härteſte und zuſammenhängendſte; durchs Ausglühen und langſames Erkalten gewinnt es den höchſten Grad von Weichheit und Zähigkeit, und durchs Glühen und Ablöſen wird es nur wenig härter und behält ſeine Geſchmeidigkeit. Beim Erhitzen dehnt es ſich mehr aus als das Roheiſen und der Stahl, und beim Erkalten darf es ſich nicht werfen, denn dieſes würde eine Ungleichheit in der Maſſe verrathen. Wird polirtes Eiſen erhitzt, ſo muß es gleichmäßig anlaufen. In der Weißglühhitze wird es weich, und in dieſem Zuſtande läßt es ſich unter dem Hammer ſchweißen, d. h. aus mehrern Stücken in eine zuſammenhängende Maſſe zuſammenknetten. Bei der allerſtärkſten Weißglühhitze kömmt es nur in einen zähen Fluß. Das Stabeiſen iſt um ſo vollkommener und reiner, jemehr es in der Kälte das Hämmern und Biegen verträgt.

Es giebt Stabeiſen, welches in der Rothglühhitze ſehr geſchmeidig und dehnbar iſt, in der Kälte aber eine gewiſſe Sprödigkeit beſitzt, daher nennt man es kaltbrüchiges Eiſen; beim Biegen bricht es leicht in geraden Flächen ab, der Bruch iſt weiß und hat ein glänzendes grobes Korn; an der Luft roſtet es ſpäter als gutes Stab-

eiſen, in offenem Feuer zwiſchen Kohlen erweicht es ſich leichter; auch läßt die Salpeterſäure darauf einen dunkeln Fleck zurück. Dieſes kaltbrüchige Eiſen wird aus Sumpferz, Raſeneiſenſtein u. d. gl. gewonnen, und enthält Phosphor; auch Chrom hat man im kaltbrüchigen Eiſen gefunden. Ein anderes fehlerhaftes Eiſen iſt das rothbrüchige, welches ſich zwar kalt ſchmieden und ſtrecken läßt ohne zu reiſſen, allein in der Rothglühhitze eine gewiſſe Sprödigkeit zeigt, welche beim Weißglühen wieder verſchwindet. Dieſes rothbrüchige Eiſen hat eine bläulichgraue Farbe, iſt im Bruche gewöhnlich undicht, beim Schweißen wirft es rothe grobe Funken; unter allen Eiſenſorten roſtet es am leichteſten, es wird aus ſchwefelhaltigen Erzen gewonnen, und enthält etwas Schwefel.

Das reinſte Eiſen erhält man aus dem reinen Eiſenoxyd, wenn man es in einer Porzellänröhre zum ſtarken Glühen erhitzt, und einen Strom trocknen Waſſerſtoffgaſes darüber leitet. So dargeſtellt erſcheint es als ein graues Pulver.

Unter allen Metallen nimmt das Eiſen am leichteſten magnetiſche Polarität an, allein es verliert dieſelbe wieder weit leichter als der Stahl.

In trockner Luft erleidet das Eiſen bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung; allein beim Erhitzen zieht es Sauerſtoff an, und bedeckt ſich mit einer Oxydullage, welche, wenn ſie fein iſt, das Angelaufenſeyn verurſacht; bei anhaltendem Glühen dringt die Oxydation immer tiefer, es bildet ſich Eiſenoxyd, welches ſich unter dem Hammer ſchuppig abblättert, (Eiſenhammerſchlag).

Wird feiner Eiſendraht glühend in Sauerſtoffgas getaucht, ſo verbrennt er unter Funkenſprühen mit lebhaftem Glanze. Eiſen, welches aus glühendem Oxyde mittelſt Waſſerſtoffgas reducirt worden iſt, und ein zartes graues

Pulver darſtellt, entzündet ſich beim Erhitzen an der Luft ſehr leicht, und verbrennt wieder zu Oxyd; dieſe Entzündung erfolgt ſchon in der Kälte, wenn ſich etwas Eiſenoxydul dabei befindet (Stromeyer).

Im reinen luftfreien Waſſer erleidet das Eiſen bei abgehaltener Luft keine Veränderung; wenn aber das Waſſer, wie es gewöhnlich der Fall iſt, atmoſphäriſche Luft enthält, oder wenn die Luft zugleich darauf einwirkt, ſo oxydirt ſich das Eiſen durch Waſſerzerſetzung; daſſelbe iſt der Fall, wenn ein negativer Elektricitäts-Leiter mit im Spiele iſt, oder wenn Waſſerdampf mit glühendem Eiſen in Berührung kömmt, wodurch gleichfalls Oxydation des Eiſens und Entwicklung von Waſſerſtoffgas bewirkt wird. Dieſe Zerſetzung des Waſſers durch glühendes Eiſen iſt um ſo merkwürdiger, als auf der andern Seite auch das Waſſerſtoffgas im Stande iſt, das glühende Eiſenoxyd zu zerſetzen, und das Metall daraus zu reduciren.

Durch Säuren wird die Waſſerzerlegung und Oxydation des Eiſens noch mehr befördert; die Salpeterſäure aber giebt einen Theil ihres Sauerſtoffes ſelbſt her, um Eiſenoxyd zu bilden. Wenn fixe Alkalien mit glühendem Eiſen in Berührung kommen, ſo bewirken ſie gleichfalls Oxydation des Metalls, indem ſie ſelbſt eine Reduction erleiden. Das durch dieſe verſchiedenen Mittel erzeugte Eiſenoxyd iſt bald blau, bald grau, bald ſchwarz, oder braun, bald röthlich, bald grünlich oder gelblich, ocherfarbig, was theils von dem verſchiedenen quantitativen Verhältniſſe in welchem Eiſen und Sauerſtoff mit einander verbunden ſind, theils von der Structur und Dichtigkeit der Theilchen, und theils von dem Umſtande herrührt, ob Waſſer damit verbunden iſt oder nicht. Die verſchiedenen Oxydationsſtufen, welche man früher angenommen hatte, laſſen ſich auf zwei Hauptſtufen zurückführen, nämlich

a) auf das blaue Eiſenoxydul, welches die Anlauffarbe des Eiſens und Stahls bildet, und aus 1 Äq. Fe + 1 Äq. O beſteht; und

b) auf das rothbraune Eiſenoxyd, welches im Eiſenroſte enthalten iſt, und aus 2 Äq. Fe + 3 Äq. O beſteht.

Alle übrigen Mittelſtufen, welche wir z. B. im Magneteiſenſteine, im Eiſenhammerſchlag, im Aethiops martialis u. ſ. w. kennen, und welche in den meiſten Eiſenſalzen enthalten ſind, ſtellen Verbindungen zwiſchen Oxydul und Oxyd in verſchiedenen quantitativen Verhältniſſen dar, indem ſich das Oxyd zum Oxydul gewiſſermaſſen wie Säure zu Baſis oder wie ein elektronegativer zu einem elektropoſitiven Körper verhält, welche eine große Affinität gegen einander haben, und ſich in mehr als einem ſtöchiometriſchen Verhältniſſe feſt verbinden können. Dieſe Eigenſchaft hat das Eiſen mit dem Wolfram, Molybdän und Mangan gemein, wovon wir gleichfalls ſolche Oxydoxydule kennen.

Zu den ſogenannten Salzbildern, nämlich zu Chlor, Brom, Jod, Fluor hat das Eiſen gleichfalls eine ſehr große Affinität, und es verbindet ſich damit in wenigſtens zwei verſchiedenen Verhältniſſen, welche dem Oxydule und Oxyde entſprechen, unter ſich miſchbar und im Waſſer auflöslich ſind.

Mit Schwefel und Selen läßt ſich das Eiſen ſowohl auf trocknem Wege nämlich durchs Zuſammenſchmelzen, als auch auf naſſem Wege durch Fällung der Eiſenoxydul- und Eiſenoxydſalze mit Schwefelammonium, und Selen-Ammonium in drei bis vier beſtimmten Verhältniſſen verbinden.

Mit Phosphor verbunden findet ſich das Eiſen in dem ſogenannten kaltbrüchigen Stabeiſen, welches aus einem phosphorſäurehaltigen Erze gewonnen worden iſt.

Wenn man phosphorſaures Eiſen, mit 1/4 Kohlenpulver mengt, und in einer irdenen Retorte der Weißglühhitze ausſetzt, ſo verflüchtiget ſich die Hälfte des Phosphors, und die andere Hälfte bleibt mit dem Eiſen aber auch mit etwas Kohlenſtoff verbunden zurück. Wenn man über glühende Eiſenfeilſpäne in einer Porzellänröhre Phosphordämpfe leitet, oder wenn man auf glühendes Eiſen Phosphor wirft, ſo bildet ſich gleichfalls Phosphoreiſen. Es beſitzt Metallglanz, eine graue oder weiße Farbe, hat ein ſpec. Gewicht von 6,700, iſt ſehr ſpröde und wird vom Magnete etwas angezogen. In der Weißglühhitze ſchmilzt es leichter, als das reine Eiſen. Es enthält nach Pelletier und Berzelius 20 bis 23 Procent Phosphor.

Wenn man Schwefelkies glüht und Phosphorwaſſerſtoffgas darüber leitet, ſo bildet ſich nach Heinrich Roſe ein Phosphoreiſen, welches aus 56,87 Procent Eiſen und 43,13 Phosphor, alſo aus 3 Äq. Fe + 4 Äq. P. beſteht. Durch Zerſetzung des Schwefelkieſes mittelſt Phosphorwaſſerſtoffgas, aus phosphorichter Säure erzeugt, erhielt er eine Verbindung von 1 Äq. Fe + 2 Äq. P. oder 46,37 Proc. Eiſen mit 53,63 Phosphor. Beim Schmelzen an der Luft bedeckt ſich das Phosphoreiſen mit einer ſchwarzen Schlacke von phosphorſaurem Eiſenoxydul wahrſcheinlich mit Überſchuß an Oxydul. Von Säuren wird es weniger leicht angegriffen als das reine Eiſen.

Mit Boron verbindet ſich das Eiſen auf ähnliche Weiſe wie mit Kohlenſtoff. Laſſaigne zerſetzte glühendes boraxſaures Eiſenoxyd durch Waſſerſtoffgas, und erhielt ein ſilberweißes poröſes Boroneiſen, welches luftbeſtändig war, vom Magnete gezogen wurde, und den verdünnten Säuren ziemlich widerſtand; es enthielt 77,43 Proc. Eiſen und 22,57 Boron.

Zu Kohlenſtoff hat das Eiſen eine ganz ausgezeichnete Affinität, daher enthält jedes zwiſchen Kohlen aus-

geſchmolzene Eiſen etwas Kohlenſtoff; in einigen dunkeln oder ſchwarzgrauen Roheiſenſorten ſteigt der Kohlengehalt bis auf 3 Procent; und wenn man Eiſen oder Stahl mit Kohlenpulver einigemal umſchmilzt, ſo erhält man nach Faraday und Stodart ein dunkelgraues ſchmelzbares Kohleneiſen, welches ein blätteriges Gefüge hat, ſpröde und zerreiblich iſt, und 5,64 Proc. Kohlenſtoff alſo auf 1 Äq. C 3 oder 4 Äq. Fe enthält. Daß der Stahl 1 Procent, manchmal mehr und manchmal weniger Kohlenſtoff enthält, iſt bereits oben bemerkt worden. Ein ſehr bekanntes und im Mineralreiche in bedeutender Menge vorkommendes Kohleneiſen mit Überſchuß an Kohlenſtoff iſt der Graphit.

Mit Kohlenſtoff und Stickſtoff zugleich (Kyan) verbindet ſich das Eiſen in verſchiedenen Verhältniſſen, und bildet damit ſehr ſchöne gelbe, blaue, grüne und rothe Farben. Eben ſo mit Kohlenſtoff, Stickſtoff und Schwefel.

Die Verbindung des Eiſens mit Waſſerſtoff iſt noch nicht hinreichend unterſucht; wir wiſſen nur ſo viel, daß das Waſſerſtoffgas, welches bei der Auflöſung des Eiſens in verdünnter Schwefelſäure entwickelt wird, etwas aufgelöſt enthält, was ſich nach einiger Zeit an dem Glaſe als braunes Pulver abſetzt.

Mit Silicium bildet das Eiſen eine weiße ſpröde ſtahlähnliche Legirung, welche bei der Auflöſung in einer Säure Kieſelerde hinterläßt. Selbſt beim Schmelzen des reinen Eiſens in einem irdenen Tiegel kann ſich aus letzterem etwas Silicium reduciren und mit dem Eiſen verbinden. Wenn man Eiſenfeilſpäne mit Fluor-Silicium-Kalium mengt, und der Weißglühhitze ausſetzt, ſo bildet ſich nach Berzelius Siliciumeiſen, Kaliumfluorid und Eiſenfluorid; die letztern beiden Verbindungen laſſen ſich mit heißem Waſſer ausziehen. Im feuchten Zuſtande oxydirt ſich das Siliciumeiſen an der Luft zu roſtgelbem Ocher (Ei-

ſenoxydſilicat). Wenn man ein Gemenge aus 1 Theil Kieſelerde und 2 Theilen Eiſenfeilſpänen mit etwas Kienruß im bedeckten Kohlentiegel der ſtärkſten Weißglühhitze ausſetzt, ſo erhält man eine weiße ſpröde Legirung aus Eiſen, Silicium und Kohlenſtoff, welche ein ſpec. Gewicht v. 6,800 bis 7,300 beſitzt, dem grellen Roheiſen ähnlich, bei einem geringern Siliciumgehalte aber ſtahlartig iſt. Eine ſolche Legirung, welche bei der Auflöſung in Säuren 5 bis 8 Procent Kieſelerde hinterläßt, gleicht in allen Stücken dem Stahle. Berzelius fand, daß eine Legirung, welche ſogar 19 Procent Kieſelerde gab, noch geſchmeidig und ſehr weich war. Mehrere Analyſen ſolcher Legirungen zeigten einen Gehalt von 3 bis 9 Procent Silicium und 1,6 bis 5,4 Kohlenſtoff auf 96 bis 86 Proc. Eiſen.

Mit den meiſten feuerbeſtändigen und dehnbaren Metallen bildet das Eiſen bei einem gewiſſen Miſchungs-Verhältniſſe harte ſtahlartige Legirungen, ſo mit Zinn, Kobalt, Kupfer, Nickel und Silber; man ſetzt das eine oder andere dieſer Metalle bisweilen abſichtlich dem Stahle bei, um dieſem beſondere Eigenſchaften zu ertheilen. Die Legirungen des Eiſens mit ſehr leicht oxydirbaren und ſpröden Metallen, z. B. mit Tantal, Chrom, Arſenik, Antimon, Mangan und Wismuth ſind ſpröde und gußeiſenartig. Mit flüchtigen Metallen läßt ſich das Eiſen wegen der großen Ungleichheit des Schmelzpunktes ſchwer vereinigen, am allerſchwierigſten und unvollkommenſten mit Queckſilber; auch mit Blei und Zink iſt die Vereinigung ſchwierig.

Zu den wichtigſten Verbindungen des Eiſens gehören die mit Sauerſtoff und Säuren, mit Chlor, Jod, Schwefel, Kohlenſtoff und Kohlenſtickſtoff, daher wollen wir dieſelben in beſondern §§ weitläufiger erörtern.

§. 270.

Eiſenoxydul, Eiſenprotoxyd, Oxydum ferrosum. (Fe = 439,213).

Dieſe niedrigſte Oxydationsſtufe bildet ſich beim Auflöſen des Eiſens in ſolchen Säuren, welche nicht leicht ihren Sauerſtoff an brennbare Körper abtreten, alſo z. B. bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelſäure und Phosphorſäure auf reguliniſches Eiſen. Es iſt äußerſt ſchwierig, ja faſt unmöglich, das Eiſenoxydul für ſich darzuſtellen, weil es aus der Luft und aus andern oxydirten Subſtanzen ſehr begierig Sauerſtoff anzieht, um ſich in Eiſenoxydoxydul zu verwandeln. Zerſetzt man daher eine friſchbereitete Auflöſung des ſchwefelſauren Eiſenoxyduls mit einem ätzenden Alkali, ſo geht der weiße Niederſchlag von Eiſenoxydulhydrat ſelbſt bei abgehaltener Luft, ſehr bald ins Schmutziggrüne über, indem es ſich in Eiſenoxyd-Oxydul-Hydrat verwandelt, und endlich bei Einfluß der Luft ins Ochergelbe oder Roſtbraune, indem ſich die Oxydation des Eiſens auf naſſem Wege mit der Bildung des Eiſenoxyd-Hydrats beendiget. Am beſten erhält man das Eiſenoxydul auf trocknem Wege nach Stromeyer, wenn man reines Eiſenoxyd in einer Porzellän- oder Glasröhre mäßig erhitzt, und einige Zeit lang trocknes Waſſerſtoffgas darüber leitet, welches ſich mit einem Antheil des Sauerſtoffs zu Waſſer verbindet. Dieſes ſo dargeſtellte Eiſenoxydul iſt blau, wird vom Magnete gezogen und beſitzt eine ſehr große Affinität zum Sauerſtoff; in gewöhnlicher feuchter Luft erhitzt es ſich daher von ſelbſt wie Pyrophor und verwandelt ſich in Eiſenoxydoxydul. Es iſt aber auch auf dieſem Wege ſchwierig reines Oxydul darzuſtellen, denn erhitzt man das Eiſenoxyd während der Einwirkung des Waſſerſtoffes zu wenig, ſo bildet ſich höchſtens nur Eiſenoxydoxydul; erhitzt man es hingegen zu ſtark, ſo erhält

man reguliniſches Eiſen, oder ein Gemenge deſſelben mit Eiſenoxydul. Die Reinheit des Eiſenoxyduls läßt ſich leicht aus ſeiner blauen Farbe und aus der Eigenſchaft ſich ruhig und ohne Gasentwicklung in verdünnter Schwefelſäure aufzulöſen, und aus dieſer Solution bei abgehaltener Luft mit ätzender Kalilauge einen weißen Niederſchlag zu bilden, erkennen.

Das Eiſenoxydul beſteht aus

		nach Berzelius		Gay Luſſac	Bucholz	Döbereiner
1 Äq.	Fe =	339,213	77,62	77,94	77	76,9
1 „	O =	100,000	22,38	22,06	23	23,1
		439,213	100,00	100,00	100	100,0

Mit Säuren bildet es weiße oder blaßgrüne Salze, welche durch ihre Affinität zum Sauerſtoff ſehr ausgezeichnet ſind, daher ziehen ſie denſelben vorzüglich im feuchten Zuſtande nicht nur aus der Luft an, um ſich in Eiſenoxydoxydulſalze zu verwandeln, ſondern ſie entziehen auch andern Oxyden, worin der Sauerſtoff lockerer gebunden iſt, z. B. dem Silberoxyde, ihren Sauerſtoff entweder gänzlich oder nur zum Theil, daher wird aus dem ſalpeterſauren Silberoxyde das Silber reguliniſch niedergeſchlagen durch Eiſenoxydulſalze. Wegen dieſer ausgezeichneten Affinität der Eiſenoxydulſalze zum Sauerſtoff ſind ſie auch im Stande, unter Mitwirkung des Waſſers einige Chlorverbindungen zu zerſetzen, indem ſich das Eiſenoxydul mit Sauerſtoff und das Chlor mit Waſſerſtoff verbindet; ſo z. B. werden die wäſſerigen Auflöſungen des Gold- und Palladiumchlorids durch Eiſenoxydulſalze ſo zerſetzt, daß das Gold oder Palladium daraus reguliniſch niederfällt.

Die in Waſſer auflöslichen Eiſenoxydulſalze beſitzen alle einen ſüßlich herben ſpeciſiſchen Geſchmack, welchen man Dintengeſchmack nennt, und geben mit den ätzenden Alkalien, ſo wie auch mit eiſenblauſaurem Kali, weiße Nieder-

ſchläge und mit Gallusſäure keine Veränderung. Die in Waſſer unauflöslichen Eiſenoxydulſalze ſind meiſtens in überſchüſſiger Säure auflöslich; nur das Silicat, Tantalat, Titanat, Wolframat und Antimoniat ſind auch bei überſchüſſiger Säure unauflöslich.

Unter den in Waſſer auflöslichen Eiſenoxydulſalzen iſt das wichtigſte und bekannteſte

das ſchwefelſaure Eiſenoxydul (Eiſenvitriol, grüner oder gemeiner Vitriol, Kupferwaſſer). Dieſes Salz bildet ſich im Mineralreiche von ſelbſt und wird im Großen künſtlich erzeugt durch Oxydation des Schwefeleiſens mittelſt Waſſer und Luft, nämlich durchs Röſten, Verwittern an der Luft und nachheriges Auslaugen mit Waſſer; auch wird es durch Zerſetzung des natürlichen ſchwefelſauren Kupferoxyds (Kupfervitriols) durch hineingelegtes metalliſches Eiſen erzeugt. Allein der natürlich vorkommende, und im Großen erzeugte Vitriol iſt ſelten rein, er enthält meiſtens auch Mangan, Zink, Kupfer *), Alaunerde u. ſ. w. Im Kleinen und rein läßt ſich das ſchwefelſaure Eiſenoxydul ſehr leicht darſtellen durchs Auflöſen des reinen Stabeiſens in verdünnter Schwefelſäure und durch Kryſtalliſation.

Es kryſtalliſirt als Hydrat in anſehnlichen meergrünen, rhomboidalen Prismen, iſt bei mittlerer Temperatur in 1 1/2 bis 2 Theilen Waſſer auflöslich, und fodert vom heißen Waſſer kaum die Hälfte ſeines Gewichts. Im Alkohol, in Äther und Ölen iſt es unauflöslich; das Lakmus wird davon geröthet.

---

*) Das ſchwefelſaure Eiſenoxydul kann mit ſchwefelſaurem Zink und ſchwefelſaurem Kupfer in verſchiedenen Verhältniſſen verbunden kryſtalliſiren, ohne dadurch die eigenthümliche Kryſtallgeſtalt zu verlieren.

Es beſteht aus

	nach Berzelius		Kirwan	Thomſon	Mitſcherlich
1 Äq. $\dot{Fe}$	= 439,213	25,7	28	28,3	56,08
1 „ $\dddot{S}$	= 501,165	28,9	26	26,7	
5 „ $\dot{H}$	= 674,874	45,4	46	45,0	43,92
	1615,252	100,0	100	100,0	100,00

Trockne Luft, Alkohol, concentrirte Schwefelſäure entziehen dem kryſtalliſirten ſchwefelſauren Eiſenoxydul Kryſtallwaſſer, wodurch das Salz trübe und weiß wird. Wenn man die wäſſerige Auflöſung deſſelben mit Alkohol miſcht, ſo ſchlägt ſich ebenfalls entwäſſertes ſchwefelſaures Eiſenoxydul als weißes Pulver nieder. Durchs Erhitzen im luftleeren Raume ſchmilzt der Vitriol zuerſt im eignen Kryſtallwaſſer, welches ſich leicht verflüchtiget, ſo daß er dann im waſſerfreien Zuſtande als eine weiße Maſſe zurückbleibt, welche nach Berzelius 47,07 Procent Eiſenoxydul und 52,93 Schwefelſäure enthält. Wird aber der Eiſenvitriol beim Zutritt der Luft erhitzt, ſo verliert er nicht bloß ſein Kryſtallwaſſer, ſondern er zieht zugleich Sauerſtoff an, und brennt ſich endlich zu braunrothem, ſchwefelſauren Eiſenoxyd. In ſtarker Glühhitze entweicht daraus die Schwefelſäure größtentheils, und im Rückſtande bleibt rothes überbaſiſches, ſchwefelſaures Eiſenoxyd (Colcothar Caput mortum vitrioli Engliſches Roth). Darauf gründet ſich die Fabrication des rauchenden Vitriolöls. Wird ſchwefelſaures Eiſenoxydul mit concentr. Schwefelſäure geſchüttelt, ſo löſt ſich das Salz zu einer rothen Flüſſigkeit auf, welche ein überſaures ſchwefelſaures Eiſenoxydul darſtellt. Beim Erhitzen zerſetzt ſich dieſe Flüſſigkeit, es entweicht ſchwefelichte Säure, und indem ſaures ſchwefelſaures Eiſenoxyd niederfällt.

Wenn man eine wäſſerige Auflöſung des ſchwefelſauren Eiſenoxyduls der Luft ausſetzt, ſo zieht die Flüſſig-

keit allmählich Sauerſtoff aus der Luft an, ſie nimmt eine gelbe Farbe an, und es ſchlägt ſich ein bräunlichgelbes Pulver nieder, welches ein baſiſches ſchwefelſaures Eiſenoxyd iſt, und nach Berzelius auf 79,59 Proc. Eiſenoxyd nur 20,2 Schwefelſäure enthält. Die darüber ſtehende gelbliche Flüſſigkeit enthält nun ſchwefelſaures Eiſenoxydoxydul, woraus die ätzenden Alkalien nicht mehr weißes Eiſenoxydulhydrat, auch kein ocherfarbiges Eiſenoxydhydrat, ſondern ein ſchmutziggrünes Oxydoxydulhydrat fällen *).

Das ſchwefelſaure Eiſenoxydul kann auch mit ſchwefelſaurem Ammoniak ein Doppelſalz bilden, welches wie die ſchwefelſaure Ammoniak-Magneſia in rhomboidalen Prismen kryſtalliſirt, und ein ſchwefelſaures Eiſenoxydul-Ammoniak, darſtellt.

Ein ſchwefelſaures Eiſenoxydulkali erhält man durch Auflöſen der Eiſenfeilſpäne in erwärmtem doppelſchwefelſaurem Kali; es kryſtalliſirt in grünlichen rhomboidalen Prismen wie das ſchwefelſaure Eiſenoxydul-Ammoniak.

Das ſchwefelichtſaure Eiſenoxydul, welches man durch Auflöſung des Eiſenoxydulhydrats in wäſſeriger ſchwefelichter Säure erhält, iſt ebenfalls im Waſſer, aber nicht in Alkohol auflöslich. Wenn man in wäſſeriger ſchwefelichter Säure, ſtatt Eiſenoxydul, Eiſenfeilſpäne auflöſt, ſo erhält man ohne bedeutende Entwicklung von Waſſerſtoffgas eine anfangs braune dann allmählig grün wer-

*) Ich hatte eine Eiſenvitriol-Auflöſung unter öfterer Erneuerung des verdunſteten Waſſers über ein Jahr lang dem Einfluß der Luft ausgeſetzt gelaſſen und in der Flüſſigkeit immer nur ſchwefelſaures Eiſenoxydoxydul gefunden. Um das Eiſen vollkommen in Oxyd zu verwandeln, iſt Salpeterſäure oder ein anderes Oxydationmittel nöthig.

dende Flüſſigkeit, welche ſchwefelichtſaures und hypoſchwefelichtſaures Eiſenoxydul zugleich enthält; Schwefelſäure und Salzſäure entwickeln daraus ſchwefelichte Säure und ſchlagen Schwefel nieder. Läßt man die Flüſſigkeit einige Zeit der Luft ausgeſetzt, ſo zieht ſie Sauerſtoff an, und verwandelt ſich in ſchwefelichtſaures und ſchwefelſaures Eiſenoxydul. Das hypoſchwefelichtſaure Eiſenoxydul löſt ſich nicht nur im Waſſer, ſondern auch im Weingeiſt. (Berthollet).

Das hypoſchwefelſaure Eiſenoxydul iſt ebenfalls ſehr leicht im Waſſer, aber nicht im Alkohol) löslich; man erhält es, wenn hypoſchwefelſaurer Baryt mit ſoviel Eiſenvitriol-Auflöſung vermiſcht wird, als nöthig iſt allen Baryt als Sulfat zu fällen; aus der filtrirten Flüſſigkeit kryſtalliſirt das hypoſchwefelſaure Eiſenoxydul nach dem Abdampfen bis zur gehörigen Conſiſtenz in ſchiefen rhomboitaliſchen Prismen von Farbe und Geſchmack dem Eiſenvitriol ähnlich. Es wird an der Luft durch höhere Oxydation braun; verwandelt ſich auch beim Erhitzen in ein Sulfat.

Das ſalpeterſaure Eiſenoxydul läßt ſich nach Davy dadurch erhalten, daß man Eiſenfeilſpäne mit ſehr verdünnter Salpeterſäure in der Kälte behandelt. Wenn man einfaches Schwefeleiſen mit ſehr verdünnter Salpeterſäure behandelt, ſo entweicht der Schwefel als Schwefelwaſſerſtoffgas, und es bleibt grünes ſalpeterſaures Eiſenoxydul, welches ſich aber ſehr bald in Eiſenoxydulnitrat verwandelt. Wenn man Eiſenhammerſchlag in concentrirter Schwefelſäure kalt auflöſt, ſo erhält man nach einiger Zeit faſt farbenloſe rechtwinkliche, mit 2 Flächen zugeſchärfte Prismen, welche an der Luft zerfließen, und ſehr leicht in Oxydnitrat übergehen.

Eſſigſaures Eiſenoxydul. Eiſenfeilſpäne, mit Eſſigſäure bei abgehaldener Luft behandelt, entwickeln

Waſſerſtoffgas und bilden kleine grüne Prismen, welche an der Luft bald Sauerſtoff anziehen.

Weinſteinſaures Eiſenoxydul, durch Behandlung der Eiſenfeilſpäne mit Weinſteinſäure erzeugt, iſt ein weißes in Waſſer ſchwerauflösliches Pulver.

Weinſteinſaures Eiſenoxydulkali. Durch Digeſtion von 4 Theilen Weinſtein mit 1 Theil Eiſenfeilſpänen und Waſſer bei abgehaltener Luft erhält man grünlichweiße herbe ſchmeckende Nadeln, die in Waſſer ſchwerauflöslich ſind, Alkalien bilden damit leichtauflösliche Doppelſalze, ohne daß Eiſenoxydul niedergeſchlagen würde. (Thénard).

Citronenſaures Eiſenoxydul. Durch Behandlung der Eiſenfeilſpäne mit Citronenſäure, ein in Waſſer auflösliches Salz, welches mit Kali gleichfalls ein auflösliches Doppelſalz bildet.

Oxalſaures Eiſenoxydul. Durch Auflöſung der Eiſenfeilſpäne in wäſſeriger Oxalſäure bildet ſich unter Waſſerſtoffgas-Entwicklung ein ſaures in Waſſer auflösliches Oxalat. Wird Eiſenchlorür oder ſchwefelſaures Eiſenoxydul mit einer Solution von oxalſaurem Kali vermiſcht, ſo färbt ſich die Flüſſigkeit gelb, und nach einiger Zeit bildet ſich ein gelber körniger Niederſchlag.

Die in Waſſer unauflöslichen Eiſenoxydulſalze laſſen ſich am beſten aus dem ſchwefelſauren Eiſenoxydul auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft darſtellen.

Das einfache kohlenſaure Eiſenoxydul kömmt im Mineralreiche in der Geſtalt des Kalkſpaths kryſtalliſirt, meiſtens mit Kalk, Magneſia und Mangan-Carbonat verbunden vor, und iſt unter dem Namen Spatheiſenſtein bekannt; es iſt weiß, durchſcheinend,

härter als Kalkſpath von 3,820 ſpec. Gewicht und enthält 61,47 Eiſenoxydul, und 38,53 Kohlenſäure. Das künſtlich dargeſtellte kohlenſaure Eiſenoxydul erſcheint als ein weißer Niederſchlag, welcher aus der Luft bald Sauerſtoff anzieht, und Kohlenſäure fahren läßt, und ſo in Eiſenoxydhydrat übergeht. Stärkere Säuren entwickeln aus dem kohlenſauren Eiſen die Kohlenſäure und verbinden ſich mit dem Eiſenoxydul.

Das kohlenſaure Eiſenoxydul löſt ſich in wäſſeriger Kohlenſäure in ziemlicher Menge auf, und bildet ſo ein auflösliches ſaures kohlenſaures Eiſenoxydul, welches in vielen Mineralwaſſern, z. B. zu Pyrmont, Eger, Spaa, Schwalbach, Steben, Kiſſingen, Bocklet, Brückenau, Kondrau u. ſ. w. vorkömmt. Wenn man gewöhnliches lufthaltiges Waſſer mit Kohlenſäure ſchwängert, und in luftdicht verſchloſſenen Flaſchen mit Eiſen in Berührung ſetzt, ſo oxydulirt ſich Eiſen durch den im Waſſer enthaltenen Sauerſtoff und löſt ſich in der überſchüſſigen Kohlenſäure auf. An der Luft entweicht die Kohlenſäure, das Eiſen zieht noch mehr Sauerſtoff an und fällt nach und nach als ocherfarbiges Eiſenoxydhydrat nieder.

Das einfache phosphorſaure Eiſenoxydul läßt ſich aus dem ſchwefelſauren Eiſenoxydul mittelſt phosphorſaurem Natron als weißes Pulver niederſchlagen, welches an der Luft bald noch mehr Sauerſtoff anzieht, und ſich in blaues phosphorſaures Eiſenoxydoxydul verwandelt. Dieſes letztere kömmt auch als blaue Eiſenerde, oder erdiges Eiſenblau im Mineralreiche vor. Auſſerdem kömmt noch ein baſiſches phosphorſaures Eiſenoxydoxydul in blauen Priſmen kryſtalliſirt vor, welches nach Stromayer 41,22 Proc. Eiſenoxydoxydul, 31,18 Phosphorſäure und 27,48 Waſſer enthält. Nach Vogel beträgt die Säure 26,4 und das Waſſer 31,0 Procent.

Das einfache phosphorſaure Eiſenoxydul, ſowie auch das Eiſenoxydoxydul-Phosphat löſt ſich ſehr leicht in wäſſeriger Phosphorſäure auf, und bildet ſo ein ſaures Phosphat, welches auch durch Auflöſen des Eiſens in wäſſeriger Phosphorſäure erhalten werden kann. Die Auflöſung giebt mit Ammoniak einen grünlichen Niederſchlag, der ſich in überſchüſſigem Ammoniak wieder auflöſt. (A. Vogel).

Das boraxſaure Eiſenoxydul ſchlägt ſich aus blaßgelbes Pulver nieder, wenn man Eiſenvitriol mit Borax zuſammenmiſcht, es ſchmilzt vor dem Löthrohr zu Glas.

Das kieſelſaure Eiſenoxydul ſchlägt ſich aus dem Eiſenvitriol durch geſättigtes kieſelſaures Kali als grünlichweiße Gallerte nieder, welche an der Luft bald ſchmutziggrün wird, und ſich in Eiſenoxydoxydulſilicat verwandelt. Das Eiſenoxydulſilicat findet ſich auch in den beim Eiſenfriſchen und beim Garmachen des Schwarzkupfers abfallenden Schlacken.

Tantalſaures, titanſaures, wolframſaures und arſenikſaures Eiſenoxydul finden ſich im Mineralreiche. Das arſenichtſaure ſo wie auch das arſenikſaure Eiſenoxydul, welches man künſtlich aus ſchwefelſaurem Eiſen mittelſt eines alkaliſchen Arſenits oder eines Arſeniats fällt, iſt weiß, gallertartig, an der Luft bald ins Grünliche übergehend, in freien Säuren leicht auflöslich.

Mit Chromſäure ſcheint das Eiſenoxydul keiner Verbindung fähig zu ſeyn, denn wenn man z. B. Chromſäure und Eiſenoxydul-Hydrat, oder chromſaures Kali mit Eiſenvitriol zuſammenbringt, ſo entreißt das Eiſenoxydul der Chromſäure einen Antheil Sauerſtoff, es entſteht ein gelbbrauner Niederſchlag, welcher aus Chrom- und Eiſenoxyd beſteht. Der Chromeiſenſtein im reinen Zuſtande beſteht nach Tassaert aus 36 Procent Eiſenoxydul und 63,6 Chromoxydul; er enthält gewöhnlich beträchtliche Antheile Thonſilicat.

In den Alkalien iſt das Eiſenoxydul unauflöslich; es bleibt zwar etwas davon einige Zeit lang aufgelöſt, wenn man ſchwefelſaures Eiſenoxydul mit Ammoniak im Überſchuſſe zerſetzt; die von dem Eiſenoxydul-Hydrate abfiltrirte ammoniakaliſche Flüſſigkeit iſt ungefärbt, überzieht ſich aber an der Luft bald mit einem Häutchen von Eiſenoxydoxydul, welches nach und nach in Oxydhydrat übergeht; allein dieſe Erſcheinung ſcheint von einem baſiſchen Doppelſalze herzurühren, denn das reine Ammoniak iſt (ſo wie die übrigen Alkalien) nicht im Stande, Eiſen oder deſſen Oxydul oder Oxyd aufzulöſen.

Wenn man trocknes Kalihydrat in einem eiſernen Tiegel oder mit Eiſenfeilſpänen gemengt, bis zum ſtarken Glühen und Schmelzen erhitzt, ſo entweicht Waſſerſtoffgas, das Kali nimmt eine grüne Farbe an, und ſcheint ſo ein Kalium-Eiſenoxyd darzuſtellen. Löſt man die Maſſe in Waſſer auf, ſo ſchlägt ſich Eiſenoxyd nieder, und Kali wird aufgelöſt.

§. 271.

Eiſenoxydoxydul, Eiſendeutoxyd.

Die Verbindungen des Eiſenoxyduls mit Eiſenoxyd für ſich und mit Säuren bilden ſich in ſo verſchiedenen Verhältniſſen, daß wirklich von der niedrigſten bis zur höchſten Oxydationsſtufe des Eiſens ein allmähliger Übergang ſtattzufinden ſcheint. Dieſe Verbindungen ſind noch lange nicht ſo umfaſſend und genau unterſucht als ſie es verdienen. Es gehören dahin vorzüglich folgende:

Magneteiſenſtein findet ſich im Mineralreiche oktädriſch kryſtalliſirt, eiſenſchwarz, beinahe metalliſch glänzend und von 5,200 bis 5,090 ſpec. Gew., iſt magnetiſch, und wird vom Magnete gezogen. Er beſteht aus 71,86 Proc. Eiſen und 28,14 Sauerſtoff und läßt ſich als eine Verbindung von 1 Äq. Eiſenoxydul mit 2 Äq. Eiſenoxyd berechnen.

Eiſenmohr (Aethiops martialis), dieß iſt eine dem Magneteiſenſteine ähnliche künſtlich erzeugte Verbindung des Oxyduls mit Oxyd, welche ſich auf verſchiedene Weiſe darſtellen läßt:

a) Wenn man in einer Röhre Eiſenfeilſpähne oder überhaupt zerkleinertes Stabeiſen zum ſtarken Glühen erhitzt, und ſo lange Waſſerdampf hindurch leitet als noch Waſſerſtoffgas entwickelt wird, ſo verwandelt ſich das Metall in ein eiſengraues ſchwach metalliſchglänzendes zerreibliches Oxydoxydul, welches auf den Magnet wirkt, in ein ſchwarzes Pulver zerreiblich iſt, und nach Löwig ſtets gleiche Zuſammenſetzung hat; es enthält nach Gay-Luſſac 72,5 Proc. Eiſen und 27,5 Sauerſtoff, iſt alſo dem Magneteiſenſteine ſehr ähnlich.

Wenn man feinen Eiſendraht in Sauerſtoffgas verbrennt, ſo erhält man daſſelbe eiſengraue metalliſchglänzende und zerreibliche Eiſenoxydoxydul. Eiſenplatten, welche unter den Bodenſtein eines Hochofens gelegt worden waren, und ſtets eine ſtarke Hitze auszuhalten hatten, fand man nach 6 bis 10 Jahren ebenfalls in ein dem Magneteiſenſteine ähnliches Oxydoxydul verwandelt.

Rothbraunes Eiſenoxyd mit etwas fettem Oel befeuchtet oder mit Colophonium gemengt und in einem bedeckten Tiegel ſo lange der Rothglühhitze ausgeſetzt, bis ſich kein Rauch mehr entwickelt, wird gleichfalls zu einem ſchwarzen Pulver, welches dem Magnete folgt, und ſich wie Eiſenoxydoxydul verhält, jedoch gewöhnlich mit Kohle verunreiniget iſt. Ein ähnliches Präparat erhält man, wenn 3 Theile Eiſenoxydhydrat mit 8 Theilen Eſſigſäure befeuchtet in einer Retorte ſo lange geglüht werden, bis ſich keine Dämpfe mehr entwickeln; in dieſem Falle wirkt der Kohlenwaſſerſtoff der Eſſigſäure desoxydirend auf das Eiſenoxyd, ohne es gänzlich in Oxydul oder gar in Metall

zurückführen zu können. Auch erhält man nach Vauquelin und Bucholz einen Aethiops martialis, wenn man 20 Theile gepulvertes Eiſen mit 71 Theilen Eiſenoxyd in einem bedeckten Tiegel glüht.

Auf naſſem Wege erhält man den Aethiops als ein bräunlich ſchwarzes, zartes, in Säuren äußerſt leicht und vollkommen auflösliches Pulver, wenn man reine Eiſenfeilſpäne mit deſtillirtem Waſſer übergießt, ſo daß es einige Linien darüber ſteht, und dieſelben öfters umrührt. Das Eiſen verliert bald ſeinen Glanz und verwandelt ſich nach und nach unter Entwickelung von Waſſerſtoffgas in ein ſchwarzes Pulver. Nach einigen Wochen wird das gebildete Eiſenoxydoxydul unter beſtändigem Reiben und Rühren von dem rückſtändigen Eiſen abgeſchlämmt, auf einem Filter geſammelt, mit ſtarkem Alkohol übergoſſen, um das Waſſer möglichſt ſchnell zu entfernen, hierauf durchs Preſſen zwiſchen Flußpapier von der anhängenden Feuchtigkeit ſo gut wie möglich befreyet, und hierauf im Zuge einer trocknen Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Iſt bei dieſem Trocknen noch wäſſerige Feuchtigkeit anhängend, und bleibt der Aethiops im feuchten Zuſtande zu lange der Luft ausgeſetzt, oder wird er erwärmt, ſo erfolgt Waſſerzerſetzung, und das Pulver nimmt eine ſchwarzbraune Farbe an, indem ſich Eiſenoxyduloxyd mit Überſchuß des letztern bildet.

Der Eiſenhammerſchlag, welcher ſich beim Glühen des Stabeiſens unter Zutritt der Luft bildet und beim Hämmern und Walzen in eiſengrauen, etwas metalliſch glänzenden leicht zerreiblichen Schuppen abblättert, iſt ebenfalls ein dem Magneteiſenſteine ähnliches Eiſenoxydoxydul, welches aber in ſeiner Miſchung ungleich iſt, und auf der äuſſern Fläche weniger, und auf der untern mehr Oxydul mit Oxyd verbunden enthält. Nach den von Ber

thier und Moſander darüber angeſtellten Verſuchen wechſelt die im Eiſenhammerſchlag enthaltene Menge Eiſens zwiſchen 74,5 72,5 und 64,2 Procent mit 25,5 27,5 und 35,8 Proc. Sauerſtoff verbunden.

Der Eiſenglanz (Eiſenglimmer), welcher rhomboedriſch kryſtalliſirt vorkömmt, eine ſtahlgraue Farbe und Metallglanz beſitzt, und auf die Magnetnadel ſchwach wirkt, iſt ebenfalls ein Eiſenoxyduloxyd, welches nach Vauquelin 28 Proc. Oxydul und 72 Oxyd enthält. Es kömmt aber auch Eiſenglanz vor, welcher nicht auf die Magnetnadel wirkt, und völlig in Eiſenoxyd verwandelt zu ſeyn ſcheint.

Das Eiſenoxydoxydul beſitzt immer eine dunkel eiſengraue Farbe, einigen Metallglanz, und giebt ein ſammetſchwarzes oder graulichſchwarzes bei uberwiegendem Oxyd-Gehalte eine ſchwarzbraunes Pulver, löſt ſich ruhig und langſam (ohne Waſſerſtoffgas-Entwicklung) in verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure bei vorherrſchendem Oxydul-Gehalte zu einer gelblichgrünen oder grünlichgelben, bei vorherrſchendem Oxyd-Gehalte aber zu einer bräunlichgelben Flüſſigkeit auf, woraus die ätzenden Alkalien ein ſchmutziggrünes Eiſenoxyd-Oxydul-Hydrat fällen, der Niederſchlag darf weder weiß (Oxydul-Hydrat) noch braun oder ocherfarbig (Oxyd-Hydrat) ſeyn. Mit eiſenblauſaurem Kali entſteht ein ſchöner berlinerblauer Niederſchlag um ſo dunkler, jemehr der Oxyd-Gehalt vorwaltet, und mit Gallusſäure eine aus dem Violetten ins Schwarzblaue gehende Trübung.

Der Eiſenvitriol und die meiſten übrigen Eiſenoxydulſalze, wenn ſie beim Kryſtalliſiren, Abwaſchen und Trocknen der Luft ausgeſetzt waren, enthalten bereits Eiſenoxydoxydul, und geben daher weder mit ätzenden Alkalien, noch mit eiſenblauſaurem Kali einen reinen weißen Niederſchlag.

In der Regel beſitzen die Eiſenoxyd-Oxydulſalze eine dunkelgrüne oder gelbliche oder auch eine blaue Farbe, wie dieſes bei dem Phosphate der Fall iſt. Mit Borax ſchmilzt es zu einem bouteillengrünen Glas.

Im Mineralreiche kommen mehrere Verbindungen des Eiſenoxyd-Oxyduls mit Kieſelerde vor, welche ſich durch ihre grüne oder ſchwarze Farbe auszeichnen; ſo z. B. iſt der Hiſingerit ein Silicat aus 44,39 Procent Eiſenoxyd-Oxydul, 36,30 Kieſelerde und 20,70 Waſſer; der Lievrit (Ilvait) iſt ein Silicat des Eiſenoxyd-Oxyduls mit Kalk; der Chryſolith, Olivin und Hyperſthen ſind Verbindungen des Eiſenoxyd-Oxydul-Silicats mit Magneſia, der Augit und die Hornblende enthalten zugleich auch Kalkſilicat, der grüne und ſchwarze Turmalin iſt ein Thoneiſenſilicat u. ſ. w.

Mit Alkalien ſcheint das Eiſenoxyd-Oxydul keine Verbindungen eingehen zu können.

§. 272.

Eiſenoxyd, Eiſenperoxyd, Eiſentritoxyd

($\ddot{\underline{Fe}} = 978{,}426$).

Dieſe höchſte Oxydationsſtufe des Eiſens findet ſich ſehr häufig im Mineralreiche als Roth- und Brauneiſenſtein ꝛc., und läßt ſich auf verſchiedene Weiſe auch künſtlich erzeugen, wenn man z. B. Eiſen oder Eiſenoxydul beim Zutritt der Luft ſo lange glüht bis es keinen Sauerſtoff mehr aufnimmt, und gleichartig rothbraun geworden iſt; oder wenn feuchte Luft längere Zeit auf das Eiſen einwirkt, wo ſich Eiſenoxyd-Hydrat (Roſt) bildet, oder wenn man aus Eiſenvitriol mittelſt eines Alkali oder eines alkaliſchen Carbonats Eiſenoxydul-Hydrat für ſich, oder mit Kohlenſäure verbunden, niederſchlägt, den Präcipitat auswäſcht, und an der Luft trocknet, wo er ſich in Eiſenoxyd-

Hydrat verwandelt und durchs Ausglühen leicht vom Waſſer getrennt werden kann; oder am ſchnellſten, wenn man Eiſen mit ſo viel Salpeterſäure erhitzt bis kein Salpetergas mehr entweicht, und hierauf bis zur völligen Vertreibung der Salpeterſäure glüht.

Das reinſte natürlich vorkommende Eiſenoxyd iſt der Rotheiſenſtein (Blutſtein, rother Glaskopf); es hat bisweilen eine faſt metalliſche Oberfläche, ein faſeriges, ſtängliches oder ſtrahliches Gefüge, einen braunrothen Bruch und ein ſpec. Gewicht von 3,500 und darüber. Hierher gehört auch der rothe Eiſenrahm, der rothe Ocher und eine Art des Eiſenglanzes. Das künſtlich dargeſtellte waſſerfreie Eiſenoxyd ſtellt ein braunrothes Pulver dar; es beſteht wie das natürliche aus

		nach Berzelius	Stromeyer	Döbereiner	Gay-Luſſac
2 Äq. Fe	= 678,426	69,22	69,85	69	70,27
3 „ O	= 300,000	30,78	30,15	31	29,73
	978,426	100,00	100,00	100	100,00

Als Hydrat finden wir das Eiſenoxyd im Brauneiſenſtein, Gelbeiſenſtein, im Eiſenroſt u. ſ. w.; künſtlich läßt es ſich darſtellen, wenn man das aus einer Auflöſung niedergeſchlagene Eiſenoxyd bei gelinder Wärme trocknet. Es iſt indeſſen kaum möglich den letzten Antheil des Fällungsmittels gänzlich zu entfernen. Im Mineralreiche kömmt das Eiſenoxyd-Hydrat bisweilen kryſtalliniſch, tafel- und haarförmig vor, das durch Präcipitation erzeugte, ſo wie auch der Eiſenroſt ſtellt immer ein gelblichbraunes Pulver dar, welches 71 bis 83 Prozent Eiſenoxyd, und 29 bis 17 Waſſer enthält. In mäßiger Glühhitze läßt ſich das Waſſer ſehr leicht austreiben. In der Weißglühhitze iſt das Eiſenoxyd zwar ſchwierig, aber doch etwas leichter ſchmelzbar, als das regul. Eiſen.

Als Hydrat iſt es in Säuren, vorzüglich in Salzſäure, wo Eiſenchlorid und Waſſer entſteht, auch in verdünnter Schwefelſäure, Eſſigſäure, im Weinſtein u. ſ. w. zwar ſehr leicht auflöslich (im waſſerfreien Zuſtande löſt es ſich weit ſchwieriger), allein die Affinität des Eiſenoxyds zu den Säuren, iſt geringer als jene des Oxyduls und Oxyd-Oxyduls. Die Oxydſalze, welche ſich auch aus den Eiſenoxydulſalzen durchs Erhitzen mit Salpeterſäure erzeugen laſſen, ſind braun, gelb oder roth; die in Waſſer löslichen beſitzen einen herbern Geſchmack als die Oxydulſalze, und röthen das Lackmus, inſoferne ſie nicht baſiſche alkaliſche Doppelſalze ſind. Einige Subſtanzen, welche eine ſtarke Affinität zum Sauerſtoff beſitzen, z. B. Schwefelwaſſerſtoff und Phosphorwaſſerſtoff, Zinnoxydul und Zinnchlorür, einige Metalle, und in der Siedhitze ſelbſt das Silber, entziehen den Eiſenoxydſalzen einen Antheil Sauerſtoff und verwandeln ſie in Eiſenoxyd-Oxydulſalze. Die reinen und kohlenſauren Alkalien fällen daraus braunes Eiſenoxyd-Hydrat; eiſenblauſaures Kali giebt damit einen dunkelblauen Niederſchlag, die Schwefelblauſäure, ſo wie auch die ſchwefelblauſauren Alkalien, die mekonſauren und eſſigſauren Alkalien färben die Auflöſungen der Eiſenoxydſalze, in ſo ferne keine überſchüſſige Säure vorhanden iſt, dunkel- blut- oder kirſchroth, ohne einen Niederſchlag zu bilden; Gallusſäure giebt einen blauſchwarzen Niederſchlag.

Zu den in Waſſer auflöslichen Eiſenoxydſalzen gehören vorzüglich folgende:

Schwefelſaures Eiſenoxyd aus Eiſenvitriol mittelſt Salpeterſäure erzeugt, ſtellt eine braunrothe Flüſſigkeit dar, welche nicht kryſtalliſirbar zu ſeyn ſcheint, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, auch im Alkohol auflöslich iſt, und im waſſerfreien Zuſtande 39,42 Procent Eiſenoxyd und 60,58 Schwefelſäure enthält.

Mit ſchwefelſaurem Ammoniak bildet es ein ungefärbtes in Oktaedern kryſtalliſirbares, in 15 Theilen kalten und 3 Theilen heißen Waſſers auflösliches Doppelſalz. — Ein ſchwefelſaures Eiſenoxydkali erhält man in anſehnlichen farbloſen Oktaedern durchs Auflöſen des Eiſenoxyds in doppelſchwefelſaurem Kali.

Das baſiſche ſchwefelſaure Eiſenoxyd, welches ſich durch Einwirkung der Luft aus der Eiſenvitriol-Auflöſung als ochergelbes Pulver abſetzt, iſt ſchon weiter oben (§. 270.) bemerkt worden. Hierher gehört auch der im Mineralreiche vorkommende Eiſenſinter (Eiſenpecherz), welcher auf 62 Proc. Eiſenoxyd, 16 Schwefelſäure und 22 Waſſer enthält, alſo aus 4 Äq. Eiſenoxyd, auf 1 Äq. Säure und 12 Äq. Waſſer zu beſtehen ſcheint.

Salpeterſaures Eiſenoxyd, am beſten durch Auflöſung des Eiſenoxyd-Hydrats in verdünnter Salpeterſäure bereitet, ſtellt gleichfalls eine gelbbraune, mit Waſſer und Weingeiſt miſchbare, nicht kryſtalliſirbare Flüſſigkeit dar, welche beim Abdampfen ſehr leicht einen Theil der Säure verliert und ein braunes, im Waſſer nur wenig lösliches Eiſenoxyd-Nitrat hinterläßt, welches nach Grouvelle auf 81,26 Procent Eiſenoxyd nur 14,06 Säure und 4,68 Waſſer enthält. Durch ſtärkeres Erhitzen geht auch dieſer letzte Antheil von Säure und Waſſer ſehr leicht fort, und es bleibt dann reines Eiſenoxyd im Rückſtande. Das ſalpeterſaure Eiſenoxyd hat ebenfalls Neigung mit den Alkalien auflösliche Doppelſalze zu bilden. Die ſogenannte Tinctura martis alkalina Stahlii, aus ſalpeterſaurem Eiſenoxyde und kohlenſaurem Kali bereitet, gehört hierher.

Eſſigſaures Eiſenoxyd bereitet man am beſten durchs Auflöſen des präcipitirten noch feuchten Eiſenoxydhydrats in ſtarker Eſſigſäure bis zur Sättigung. Eine dunkelbraunrothe Flüſſigkeit, mit Alkohol und Aether

miſchbar, und nicht kryſtalliſirbar; durchs Abdampfen wird ſie zerſetzt, indem ſich die Eſſigſäure größtentheils verflüchtiget, und ein baſiſches Acetat zurück läßt. Nach Berzelius enthält das auflösliche Acetat 33,72 Procent Eiſenoxyd auf 66,28 Eſſigſäure.

Aepfelſaures Eiſenoxyd Citronenſaures — Weinſteinſaures —	ſind ebenfalls leicht auflöslich und nicht kryſtalliſirbar.

Weinſteinſaures Eiſenoxydkali (Eiſenweinſtein). Dieſe Verbindung wird zum mediciniſchen Gebrauche gewöhnlich dadurch bereitet, daß man 1 Theil Eiſenfeilſpäne und 4 Theile gepulverten Weinſtein in einem porzellän. Gefäße unter einander mengt, mit ſo viel Waſſer befeuchtet, daß ein Brei daraus entſteht, hierauf in mäßiger Wärme und unter öfterm Umrühren und Erneuern des zerſetzten und verdampften Waſſers ſo lange behandelt bis die Maſſe zähe teigartig und ſchwarz geworden iſt. Um dieſen Eiſenweinſtein zu reinigen, wird die Maſſe in ihrem 6 bis 8fachen Gewichte kochenden Waſſers aufgelöſt, die Auflöſung durchgeſeiht, und wieder zur dicklichen Conſiſtenz abgedampft, worauf man ſie zum Gebrauche für Bäder in Kugeln zu formen pflegt. Um das weinſteinſaure Eiſenoxydkali völlig rein zu erhalten, kann man auch Eiſenoxydhydrat, welches man aus ſchwefelſaurem Eiſenoxyd, oder Eiſenchlorür mittelſt ätzender Kalilauge niedergeſchlagen hat, mit ſo viel gepulvertem Weinſtein und kochendem Waſſer behandeln, daß der Weinſtein völlig mit Eiſenoxyd geſättiget wird, hierauf die Flüſſigkeit durchſeihen und bei gelinder Wärme zur Trockne abdampfen. Dieſe Verbindung ſtellt eine ſchwarzbraune bröckliche Maſſe dar, welche nicht kryſtalliſirbar iſt, an der Luft etwas feucht wird ohne gänzlich zu zerfließen, in 2 bis 3 Theilen Waſſer völlig auflöslich in Alkohol aber unauflöslich iſt, und eine gelblich-

braune Flüſſigkeit bildet, welche bei größerer Verdünnung gelb erſcheint, und durch Zuſatz von Alkalien nicht getrübt wird, allein mit Säuren eine Zerſetzung erleidet, und einen Niederſchlag von Eiſenoxyd oder baſiſchem Eiſenoxydſalze bildet, welcher ſich in einem Überſchuß der zugeſetzten Säure auflöſt.

Oxalſaures Eiſenoxydkali, wird am beſten durch Sättigung des ſauren oxalſauren Kali mit Eiſenoxydhydrat erzeugt und iſt im Waſſer auflöslich; daher wird das Sauerkleeſalz zur Vertilgung der Roſtflecken gebraucht.

Zu den *in Waſſer unauflöslichen einfachen Eiſenoxydſalzen*, welche ſich am beſten durch doppelte Wahlverwandtſchaft erzeugen laſſen, gehören folgende:

Phosphorſaures Eiſenoxyd; es erſcheint als weißer Niederſchlag, welcher ein Hydrat iſt, beim Glühen durch Waſſesverluſt braun wird, und dann zu einer grauen Maſſe ſchmilzt; als Hydrat enthält es nach *Vogel* 37 Prz. $\underline{\dddot{Fe}}$, 38 $\underline{\ddot{\bar{P}}}$ und 24 $\dot{H}$; iſt in freier Phosphorſäure und in andern Säuren auflöslich. Auf Zuſatz von ätzendem Ammoniak-Liquor wird es zu einem baſiſchen Doppelſalze aufgelöſt, welches nicht kryſtalliſirbar zu ſeyn ſcheint.

Boraxſaures Eiſenoxyd; ein gelblicher in der Glühhitze braunwerdender dann zu Glas ſchmelzbarer Niederſchlag.

Oxalſaures Eiſenoxyd; ein blaßgelber in freier Oxalſäure auflöslicher Niederſchlag. In einer Moorkohle in Böhmen findet ſich dieſe Verbindung auch natürlich als eine hellgelbe Subſtanz, welche man *Mariano di Rivero* aus 53,86 Proc. Eiſenoxyd und 46,14 Oxalſäure beſteht, und von den Mineralogen bald *Eiſenreſin*, bald *Oxalit* und bald *Humboldtit* genannt wird. Daß das Eiſenoxyd mit Kali und Oxalſäure zu-

gleich ein in Waſſer auflösliches Doppelſalz bilden könne, iſt ſchon oben bemerkt worden.

Bernſteinſaures Eiſenoxyd; ein bräunlich-rother in Säuren ſehr leicht auflöslicher Niederſchlag aus 34,19 Eiſenoxyd und 65,81 Bernſteinſäure beſtehend. (Berzelius).

Benzoeſaures Eiſenoxyd; iſabellgelbes Pulver, ebenfalls in Säure ſehr leicht auflöslich, aus 17,77 Eiſenoxyd und 82,23 Benzoeſäure beſtehend.

Oel- und Talgſaures Eiſenoxyd; durch Fällung eines Eiſenoxydſalzes durch Seifenſolution, eine röthlichbraune zähe in Terpentinöl auflösliche Maſſe (Berthollet).

Gallusſaures Eiſenoxyd; ein bläulich ſchwarzer ſehr zarter und in Säuren leicht auflöslicher Niederſchlag.

Tanninſaures Eiſenoxyd. Die gerbeſtoffhaltigen Vegetabilien geben mit Eiſenoxydſalzen ebenfalls einen bläulichſchwarzen Niederſchlag, welcher aber gröber und flockiger iſt, als das gallusſaure Eiſenoxyd, welches nebſt dem tanninſauren den Hauptbeſtandtheil der Tinte ausmacht. Es giebt verſchiedene tanninähnliche Färbeſtoffe im Pflanzenreiche, welche mit Eiſenſalzen grüne und bräunliche Niederſchläge geben und deßhalb ebenfalls dem Gerbeſtoffe beigezählt werden.

Kieſelſaures Eiſenoxyd (Eiſenoxydſilicat); bildet ſich als ein ochergelber gallertartiger Niederſchlag, wenn man auflösliches kieſelſaures Kali (das ſogenannte Waſſerglas) mit Eiſenchlorid oder ſchwefelſaurem Eiſenoxyd vermiſcht; findet ſich im Mineralreiche in verſchiedenen Zuſtänden und Miſchungsverhältniſſen, z. B. als Ocher; der Ocher, welcher ſich aus dem heißen Mineralwaſſer von Lucca abſetzt, beſteht aus 4 Theilen Eiſenoxyd auf 3 Theile Kieſelerde (Davy); der Eiſenkieſel, welcher in der Ge-

ſtalt des Quarzes kryſtalliſirt vorkömmt, der rothe Jaspis der Eiſengranat und mehrere andere kieſelerdige Mineralien enthaltenen Eiſenſilicat mit Überſchuß an Kieſelerde, oder in Verbindung mit andern erdigen Subſtanzen. So iſt auch der Thoneiſenſtein ein Thoneiſenoxydſilicat mit Waſſer.

Eiſenoxydaluminat; wenn man Eiſenchlorid oder ſchwefelſaures Eiſenoxyd mit einer geſättigten Auflöſung der Alauerde in Kalilauge zerſetzt, ſo erhält man gleichfalls einen gelben Niederſchlag, welcher aus Eiſenoxyd und Alauuerde beſteht.

Die hellgelben Ocherarten ſcheinen gleichfalls aus Eiſenaluminat und Eiſenſilicat zu beſtehen.

Mit Tantalſäure, Titanſäure, Wolframſäure, Molybdänſäure, Antimonſäure, arſenichter Säure und Arſenikſäure bildet das Eiſenoxyd gleichfalls unauflösliche Verbindungen.

Das chromſaure Eiſenoxyd, welches aus ſchwefelſaurem Eiſenoxyd durch baſiſches Chromſaures Kali rothbraun niedergeſchlagen wird, iſt in freier Chromſäure auflöslich.

In Alkalien iſt das Eiſenoxyd unauflöslich; unter Mitwirkung einer Säure bildet es aber damit gerne auflösliche Doppelſalze. Auch iſt es bemerkenswerth, daß ſich beim Roſten des Eiſens an der Luft Ammoniak bildet und mit dem Roſte in feſte Verbinbung tritt; es ſcheint ſich dieß darauf zu gründen, daß beim Roſten des Eiſens an der Luft Waſſerzerlegung vor ſich geht, ſo daß der Waſſerſtoff des Waſſers mit dem Stickſtoff der Luft zu Ammoniak, und der Sauerſtoff mit dem Eiſen in Verbindung tritt, und daß dieſe beiden Produkte zuſammen mit Waſſer vereiniget, den Eiſenroſt bilden.

§. 273.

Eiſenchlorür, Eiſenprotochlorid, einfaches Chloreiſen ($Fe\,Cl^2 = 781{,}863$).

Im waſſerfreien Zuſtande erhält man es, wenn man in einem Flintenlaufe Eiſenfeilſpäne zum Glühen erhitzt, und trocknes Chlorgas hindurchleitet. Es ſublimirt ſich in kleinen weißen Schuppen. Auf gleiche Weiſe erhält man es, wenn man Eiſen in Salzſäure auflöſt, die Auflöſung zur Trockne abdampft, die Maſſe dann in eine Retorte bringt, und nach angelegter Vorlage allmählig bis zum Rothglühen erhitzt. Es deſtillirt zuerſt Waſſer nebſt Salzſäure, dann ſublimirt ſich Eiſenchlorid, und im Rückſtande findet man das erwähnte Eiſenchlorür in graulichweißen glimmerähnlichglänzenden Blättchen. Werden Eiſenfeilſpäne mit Salmiak erhitzt, ſo bleibt nach Pagenſtecher ebenfalls Eiſenchlorür in derſelben Geſtalt zurück. Es beſteht aus

				nach J. Davy
1 Äq.	Fe	= 339,213	.	46,57
1 „	Cl	= 442,650	.	53,43
		781,863		100,00

Wird ſalzſaures Gas mit Eiſenoxydul in Berührung geſetzt, ſo erhält man das Eiſenchlorür als Hydrat, indem ſich der Sauerſtoff des Oxyduls mit dem Waſſerſtoffe der Säure verbindet. Gewöhnlich wird dieſes Salz mit einer größern Quantität Waſſer dadurch dargeſtellt, daß man Eiſen in rauchender liquider Salzſäure auflöſt, wobei der Waſſerſtoff der Säure gasförmig entweicht. Das Eiſenchlorürhydrat, welches auch ſalzſaures Eiſenoxydul genannt wird, kryſtalliſirt in blaßgrünen rhombiſchen Tafeln oder Prismen und iſt in Waſſer und Weingeiſt leicht auflöslich. Durch Einfluß des Waſſers und der Luft bildet

ſich wahrſcheinlich durch die Affinität des Eiſens zum Sauerſtoff und des Chlors zum Waſſerſtoff, alſo durch Waſſerzerlegung, eine Verbindung von Eiſenchlorür, Eiſenoxyd und Salzſäure, welche im Waſſer auflöslich iſt. Auch beim Erhitzen entwickelt ſich Salzſäure und im Rückſtande bleibt eine Verbindung von Eiſen-Chlorür und Oxyd, bei Einwirkung einer hinreichenden Menge Waſſers wird endlich alles Chlorür in Salzſäure und in Eiſenoxyd, welches zurückbleibt, verwandelt.

Wird Eiſenchlorür in Ammoniakgas gebracht, ſo ſchwillt es, indem letzteres verſchluckt wird, zu einem weißen Pulver auf, welches beim Erhitzen ſein Ammoniak wieder verliert, und vom Waſſer zum Theil in Salmiak und Eiſenoxydul-Hydrat zerſetzt wird (Faraday). Kocht man Salmiak mit Eiſenfeilſpänen, ſo entweicht etwas Ammoniak, und man erhält einen grünlichen Eiſenſalmiak. Die fixen ätzenden Alkalien geben ihren Sauerſtoff an das Eiſen des Chlorürs ab, und fällen daraus Eiſenoxydul-Hydrat.

§. 274.

Eiſenchlorid, Eiſenperchlorid, dreifaches Chloreiſen ($Fe\,Cl^3 = 1003{,}188$).

Wird das weiße Eiſenchlorür, oder auch reines Eiſen, in einer hinreichenden Menge trocknen Chlorgas erhitzt, ſo daß ſich das Metall vollkommen mit Chlor ſättigen kann, ſo bildet ſich Eiſenchlorid, welches ſich in der Glühhitze ſublimiren läßt, und dann als bläuliche faſt metalliſch-glänzende Schuppen oder Tafeln erſcheint, an der Luft ſehr ſchnell Feuchtigkeit anzieht, den Glanz verliert und braun wird. Wenn man feinen Eiſendraht, an deſſen Spitze ein glimmender Zunder befeſtiget iſt, in Chlorgas taucht, ſo verbrennt das Metall mit rothem Glühen ebenfalls zu Chlorid. Es beſteht

				nach J. Davy
aus 1 Äq. Fe	=	339,213	.	35,1
3 . Cl	=	663,975	.	64,9
		1003,188		100,0

An der Luft zieht es ſehr begierig Waſſer an, und zerfließt zu einer dicklichen dunkelbraunen Flüſſigkeit (Oleum Martis).

Gewöhnlich wird dieſes Salz ſogleich als Hydrat dargeſtellt, indem man Eiſen in Salzſäure auflöſt, ſo daß die Säure im Überſchuſſe vorhanden iſt, die Auflöſung zum Sieden erhitzt, und nach und nach mit kleinen Antheilen Salpeterſäure ſo lange verſetzt, bis keine rothen Dämpfe mehr gebildet werden, worauf man die Flüſſigkeit bis zur dicklichen Conſiſtenz abdampft, um die überſchüſſigen Antheile von Waſſer und Säure fortzutreiben. Dieſes Verfahren gründet ſich darauf, daß das reguliniſche Eiſen nur ſo viele Salzſäure zu zerſetzen vermag, als Chlor zur Bildung von Eiſenchlorür nöthig iſt. Wird dieſes Chlorür mit einem Überſchuſſe an Salzſäure und Salpeterſäure erhitzt, ſo entſteht Königswaſſer, d. h. die Salpeterſäure entzieht der noch vorhandenen Salzſäure ihren Waſſerſtoff, und das dadurch freiwerdende Chlor bildet mit dem Eiſenchlorür das Chlorid. Übrigens bildet ſich dieſes Salz auch durch Auflöſung des Eiſenoxyds in Salzſäure und Abdampfung der Solution bis zur dicklichen Conſiſtens.

Dieſes Salz, welches gewöhnlich auch *ſalzſaures Eiſenoxyd* genannt wird, beſitzt einen ähnlichen herben Geſchmack, wie die oxydirten Eiſenſalze, iſt nicht nur im Waſſer, ſondern auch im Alkohol und Äther auflöslich, und ſehr ſchwierig kryſtalliſirbar, weil es beim Abdampfen gerne einen Antheil Chlor verliert, welches ſich durch Waſſerzerſetzung als Salzſäure verflüchtiget, wodurch Eiſenoxyd oder vielmehr eine Verbindung deſſelben mit Eiſenchlorid gebil-

det wird, welche im Waſſer unauflöslich iſt *). Bisweilen erhält man aber auch rothe tafelförmige Kryſtalle, wenn man die wäſſerige Auflöſung des Eiſenchlorids bei mäßiger Wärme abdampft, bis die erwähnte Zerſetzung beginnt, und hierauf in einem verſchloſſenen Gefäße erkalten läßt (C. Stein). Alkalien fällen, indem ſie ihren Sauerſtoff an das Eiſen abtreten, aus dem Eiſenchlorid rothbraunes Eiſenoxyd-Hydrat.

Wird das zur Trockne abgedampfte Eiſenchlorid-Hydrat in einer Retorte zum Glühen erhitzt, ſo geht zuerſt Waſſer und Salzſäure über, endlich ſublimirt ſich waſſerfreies Eiſenchlorid, und im Rückſtande bleibt Eiſenoxyd, welches durch Waſſerzerſetzung gebildet worden war.

Eine Auflöſung des Eiſenchlorids in Äther den directen Sonnenſtrahlen ausgeſetzt, verliert ihre goldgelbe Farbe, welche ſie beſitzt, wird zuerſt grün und dann völlig entfärbt, ohne Trübung oder Gasentwicklung. Dieſe Erſcheinung gründet ſich auf die Affinität des Kohlenwaſſerſtoffes, zum Chlor, welche durch die Sonnenſtrahlen begünſtiget wird, ſo daß durch Theilung des Chlors die Bildung von Eiſenchlorür und einer Art Chloräther erfolgt; dieſe Verbindung iſt in der Medicin unter dem Namen Liquor anodynus martialis bekannt.

Wenn man Eiſenoxyd mit Salmiak mengt, und bis zur Sublimation des letzteren erhitzt, ſo verflüchtiget ſich etwas Waſſer nebſt Ammoniak, indem ein Theil des Ammoniums durch Abtretung von Waſſerſtoff an den Sauerſtoff des Eiſenoxyds in Ammoniak verwandelt wird, und

*) Dieſe Verbindung von Eiſen, Chlor und Sauerſtoff, welche man Chloreiſenoxyd nennen könnte, bildet ſich auch, wenn man Eiſenoxyd-Hydrat in Chlorgas erwärmt, wobei das Gas abſorbirt wird, ohne daß ſich Sauerſtoff aus dem Oxyde entwickelt.

der Salmiak ſublimirt ſich bei verſtärkter Hitze mit gold-gelber und orangerother Farbe, und enthält nun Eiſenchlorid, jedoch in ungleichem und unbeſtimmtem Miſchungs-Verhältniſſe. Derſelbe Erfolg findet Statt, wenn man ein Gemenge von Salmiak und Eiſenchlorid der Sublimation unterwirft, jedoch mit dem Unterſchiede, daß in dieſem Falle kein Ammoniak entweicht, und der Salmiak mehr Eiſenchlorid enthalten kann.

Dieſes Präparat wurde ſonſt unter dem Namen Flores salis ammoniaci martiales (eiſenhaltige Salmiakblumen oder Eiſenſalmiak) in der Medicin gebraucht. Ein kryſtalliſirbares Eiſen-Ammoniumchlorid als Hydrat, welches jetzt zum arzneilichen Gebrauche mit Recht vorgezogen wird, erhält man nach Roloff auf naſſem Wege, wenn man 1 Theil Eiſenchlorid-Hydrat nebſt 16 Theilen Salmiak zur Kryſtalliſation abdampft. Das Salz kryſtalliſirt in ſehr ſchönen orangerothen Würfeln, es iſt in trockner Luft ziemlich beſtändig; in feuchter Luft zieht es aber langſam Waſſer an; und von 3 Theilen Waſſer wird es vollſtändig aufgelöſt. Die ſtöchiometriſchen Verhältniſſe dieſes Salzes ſind noch nicht ausgemittelt.

Noch iſt zu bemerken, daß ſich Eiſenchlorür und Chlorid in allen Verhältniſſen miteinander vermiſchen laſſen.

§. 275.

Eiſenjodür und Eiſenjodid.

Die beiden Verbindungsſtufen des Eiſens mit Jod laſſen ſich auf ähnliche Weiſe darſtellen, und beſitzen ähnliche Eigenſchaften wie jene mit Chlor. Das Eiſenjodür im waſſerfreien Zuſtande bildet ſich, wenn Joddampf auf glühendes Eiſen einwirkt. Serullas leitete Joddampf und Waſſerdampf durch einen glühenden Flintenlauf, welcher Kohle enthielt, und bekam ſo gelbe glänzende

den Goldfeilſpänen ähnliche Kryſtalle, welche aus Jod und Eiſen beſtanden. Als wäſſerige Auflöſung läßt ſich das Eiſenjodür, welches auch hydrjodſaures Eiſenoxydul genannt wird, ſehr leicht darſtellen, wenn man 2 Theile Jod und 1 Thl. Eiſenfeilſpäne mit 6 bis 8 Theilen Waſſer langſam vermiſcht, wobei ſich die Flüſſigkeit ſtark erhitzt, und grün färbt.

Das Eiſenjodid als Hydrat (ſogenanntes hydrjodſaures Eiſenoxyd) läßt ſich durch Auflöſung des Eiſenoxyds in liquider Hydrjodſäure darſtellen, die Flüſſigkeit beſitzt eine gelblichrothe Farbe wie das Eiſenchlorid, und läßt ſich nicht leicht concentriren, ohne eine Zerſetzung zu erleiden, indem ſich beim Erhitzen Jod verflüchtiget und grünes Eiſenjodür, oder vielmehr Eiſenjodürjodid im Rückſtande bleibt.

§. 276.

Schwefeleiſen.

Eiſen und Schwefel laſſen ſich ſowohl auf trocknem Wege durchs Zuſammenſchmelzen, oder durch Desoxydation des ſchwefelſauren Eiſens, als auch auf naſſem Wege durch Fällung der Eiſenſalze mittelſt Schwefelmetalloiden in mehrern Verhältniſſen miteinander verbinden; auch kömmt das Schwefeleiſen in verſchiedenen Zuſtänden im Mineralreiche vor. Wir wollen folgende drei Hauptverbindungsſtufen feſtſtellen, und alle übrigen daraus ableiten.

1. Eiſenſubſulfür, Unterſchwefeleiſen; dieſes entſpricht dem baſiſchen ſchwefelſauren Eiſen, wenn der Sauerſtoff daraus entfernt wird. Es läßt ſich auch aus dem waſſerfreien einfachen ſchwefelſauren Eiſen darſtellen, wenn man es in einer Porzellänröhre mäßig erhitzt und Waſſerſtoffgas hindurchleitet; es verbindet ſich nämlich das Waſſerſtoffgas in dieſem Falle nicht mit ſämmtlichem Sauer-

ſtoffe des Salzes, ein Theil des Schwefels behält auch noch ſo viel davon um als ſchwefelichte Säure fortzugehen, daher findet man in dem ſchwarzgrauen Rückſtande weniger Schwefel als in dem Salze enthalten war; denn nach Arfvedſon beſteht derſelbe aus

2 Äq.	Fe	=	678,426	. . .	77,13
1 „	S	=	201,165	. . .	22,87
			879,591		100,00

Dieſes Eiſenſubſulfür löſt ſich in verdünnten Säuren unter Entwicklung von 1 Vol. Schwefelwaſſerſtoff und 1 Vol. Waſſerſtoffgas vollkommen auf.

Wenn man baſiſches ſchwefelſaures Eiſen auf gleiche Weiſe desoxydirt, ſo entwickelt ſich ebenfalls nebſt Waſſerdampf ſchwefelichte Säure, und das rückſtändige ſchwarzgraue Pulver enthält auf 93,10 Proc. Eiſen nur 6,90 Schwefel und entwickelt bei der Auflöſung in Säuren auf 1 Vol. Schwefelwaſſerſtoff 7 Vol. Waſſerſtoffgas.

2. Eiſenſulfür, Eiſenprotothionid, einfaches Schwefeleiſen, dieſes dem einfachen ſchwefelſauren Eiſen entſprechende Sulfür beſteht aus

			nach Berzelius		Hatchet	Bucholz und Gehlen
1 Äq.	Fe	=	339,213	63	63 bis 63,5	63,4
1 „	S	=	201,165	37	37 — 36,5	36,6
			540,378	100	100 — 100,0	100,0

Es läßt ſich auf verſchiedene Weiſe bereiten, und zwar auf trocknem Wege:

a) Wenn man 1 Äq. Eiſenfeilſpäne mit 1 Äq. Schwefel zuſammenmengt und im bedeckten Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt.

b) Wenn man erhitzten Eiſendraht in heißen Schwefeldampf bringt, ſo erfolgt die Bildung des einfachen Schwefeleiſens mit lebhaftem Feuer.

c) Schwefel auf rothglühendes Stabeiſen geworfen, durchbohrt das Metall und bildet damit Schwefeleiſen.

d) Schwefelkies in einer Retorte geglüht verliert die Hälfte ſeines Schwefelgehalts und im Rückſtande bleibt einfaches Schwefeleiſen.

e) Eben ſo bildet es ſich, wenn man 1 Äq. Schwefelkies mit 1 Äq. Eiſen mengt und glüht. Das auf trocknem Wege dargeſtellte einfache Schwefeleiſen iſt metalliſch glänzend grau, im Bruche gelblich, und giebt ein gelbliches Pulver, es wird vom Magnete gezogen, bei abgehaltener Luft bis zum Weißglühen erhitzt, ſchmilzt es ziemlich leicht, ohne Schwefel zu verlieren. An trockner Luft erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, allein beim Erhitzen und bei gleichzertiger Einwirkung des Waſſerdampfes zieht es gerne Sauerſtoff an, und verwandelt ſich nach und nach in ſchwefelſaures Eiſenoxydul.

Auf naſſem Wege erhält man das Eiſenſulfür als ſchwarzen Niederſchlag, wenn man in eine Auflöſung des Eiſenchlorürs oder ſchwefelſauren Eiſenoxyduls Schwefelwaſſerſtoffgas leitet, und hierauf die Säure mit einem Alkali abſtumpft, oder wenn man das Eiſenſalz mit Schwefelammonium oder ſonſt einem einfachen Schwefelmetalloide fällt. Der Prozeß iſt ſo einfach und klar, daß er keiner Erklärung bedarf. Die Mitwirkung einer alkaliſchen Subſtanz iſt nothwendig, weil die größere Affinität des Eiſens zu Sauerſtoff und Chlor eine Zerlegung des Schwefelwaſſerſtoffes verhindert, wenn nicht zugleich die Säure oder das Chlor durch eine ſtärkere Baſis gefeſſelt wird. Dieſes auf naſſem Wege erzeugte Eiſenſulfür iſt ein Hydrat, und oxydirt ſich an der Luft ſehr raſch zu ſchwefelſaurem Eiſenoxydul. Man erhält es auch, wenn 1 Äq. Schwefel mit 1 Äq. Eiſenfeilſpänen vermengt, mit Waſſer befeuchtet, bei abgehaltener Luft ſich ſelbſt überlaſſen wird; das Gemenge

erhitzt ſich von ſelbſt und nimmt eine ſchwarze Farbe an. Sehr ſchnell erfolgt die Bildung des einfachen Schwefeleiſens, wenn das Gemenge von Schwefel, Eiſenfeilſpänen und Waſſer, bis zum Siedepunkt des Waſſers oder ſo lange erhitzt wird, bis der Brei gleichartig ſchwarz geworden iſt. Wird Eiſen mit Schwefelwaſſerſtoff in Berührung geſetzt, ſo bildet ſich ebenfalls Eiſenſulfür, und der Waſſerſtoff entweicht gasförmig.

Mit verdünnter Schwefelſäure, oder Salzſäure übergoſſen, entwickelt ſich aus dem einfachen Schwefeleiſen, es mag auf trocknem oder naſſem Wege erzeugt ſeyn, unter Bildung eines Eiſenſalzes reines Schwefelwaſſerſtoffgas. Daher bedient man ſich deſſelben vorzugsweiſe zur Bereitung der Hydrothionſäure; da aber dabei ein Überſchuß von Waſſerſtoff gewöhnlich nichts ſchadet, ſo pflegt man zur Bildung des Schwefeleiſens einen kleinen Überſchuß an Eiſen zu nehmen, indem man 2 Theile Eiſenfeilſpäne mit 1 Theil Schwefelblumen *) zuſammenmengt, und entweder auf trocknem Wege in einem bedeckten Schmelztiegel bis zum ſchwachen Glühen erhitzt, ſo daß die Maſſe nur teigig wird, ohne in vollkommenen Fluß zu gerathen, oder auf naſſem Wege in einem Kolben, welcher zur Entwicklung des Schwefelwaſſerſtoffes dient, mit etwas Waſſer zu einem dicklichen Brei mengt, und bis zum Schwarzwerden der Maſſe erhitzt. Im letztern Falle muß der Zutritt der Luft ſorgfältig abgehalten werden.

Mengt man rothes Eiſenoxyd mit Schwefelblumen, und ſchmilzt beides bei abgehaltener Luft, und bei ſo mäßigem Feuer zuſammen, daß die Maſſe nicht ins Glühen kömmt, ſo entweicht ſchwefelichtſaures Gas, und im Rückſtande bleibt ein dunkelkaſtanienbraunes Pulver, welches

*) Den ſtöchiometriſchen Verhältniſſen entſprechender ſind 3 ein halb Theile Eiſen auf 2 Theile Schwefel.

aus Schwefel, Eiſen und Sauerſtoff beſteht, und Schwefel-eiſenoxydul genannt werden könnte, vom Magnete ſtark gezogen wird, ſich bei geringer Hitze entzündet, und dann wie Zunder brennt. Eine ähnliche pyrophoriſche Verbindung erhält man nach meiner Erfahrung auch, wenn zur Bereitung des Schwefeleiſens auf trocknem Wege roſtige Eiſenfeilſpäne genommen werden.

3. Eiſenſulfurid, Eiſendeutothionid, Doppelſchwefeleiſen. Dieſes kömmt in ſchönen meſſinggelben metalliſchglänzenden Würfeln, Oktaedern u. ſ. w. kryſtalliſirt ſo wie auch derb im Mineralreiche ziemlich häufig vor, und iſt unter den Namen Schwefelkies, Eiſenkies, Waſſerkies bekannt. Es läßt ſich auch nach Berzelius künſtlich, wiewohl nicht kryſtalliniſch, darſtellen, wenn man Eiſenoxyd oder einfaches Schwefeleiſen bis über den Siedpunkt des Waſſers, aber nicht bis zum Glühen erhitzt, und ſo lange Schwefelwaſſerſtoffgas darüber leitet, als noch Schwefel aufgenommen wird; oder wenn man einfaches Schwefeleiſen mit der Hälfte ſeines Gewichts Schwefel zuſammenmengt, und in einer Retorte ſoweit erhitzt, daß der Schwefelüberſchuß ſich verflüchtiget, ohne daß die Maſſe zum Glühen kömmt. Dieſes künſtlich dargeſtellte Eiſenſulphurid erſcheint als ein dunkles gelbliches metalliſches Pulver. Es wird, ſo wie der natürliche Schwefelkies, nicht vom Magnete gezogen, auch von Schwefelſäure und Salzſäure nicht angegriffen, daher läßt ſich daraus kein Schwefelwaſſerſtoffgas entwickeln. Der Schwefelkies beſteht aus

	nach Berzelius		Hatchett		Gueniveau	
1 Äq. Fe =	339,213	46,08	45,7 bis	47,8	46,6 bis	47,24
2 „ S =	402,330	53,92	54,3 —	52,2	53,4 —	52,76
	741,543	100,00	100,0	100,0	100,0	100,00

Beim Erhitzen bis zum Glühen entweicht daraus bei abgehaltener Luft die Hälfte des Schwefels, und im Rückſtande bleibt einfaches Schwefeleiſen; beim Zutritte der Luft aber geglüht, verwandelt ſich der Schwefelkies in ſchwefelichte Säure und ſchwefelſaures Eiſen.

Dieſe drei Hauptſchwefelungsſtufen des Eiſens können ſich in mehrfachen Verhältniſſen mit einander verbinden. Hierher gehört z. B. der **Magnetkies**, welcher vom Magnete gezogen wird, eine gelbbraune Farbe und Metallglanz beſitzt, und meiſtens derb, ſelten in Prismen kryſtalliſirt im Mineralreiche vorkömmt; er enthält bald 55,88 Proc. Eiſen und 44,16 Schwefel, bald aber auch 59,60 bis 60,52 Proc. Eiſen und 49,40 bis 38,78 Schwefel. Wenn man über einfaches Schwefeleiſen Schwefelwaſſerſtoffgas leitet, ſo nimmt dasſelbe noch Schwefel auf und bildet eine dem Magnetkies ähnliche Verbindung aus 62,77 Eiſen und 37,23 Schwefel. Eine grünlich gelbe Verbindung von 52,64 bis 50,07 Proc. Eiſen mit 47,36 bis 47,93 Schwefel erhält man nach **Berzelius**, wenn über mäßig erhitztes Eiſenoxyd Schwefelwaſſerſtoffgas geleitet wird, bis ſich kein Waſſer mehr erzeugt, oder wenn man einfaches Schwefeleiſen mit Schwefel mengt, und einer ſchwachen Rothglühitze ausſetzt. Bei ſtärkerer Hitze entweicht ein Theil des Schwefels und im Rückſtand bleibt Magnetkies. Wird das Schwefeleiſen, welches 50 bis 52 Proc. Metall enthält, mithin aus 2 Äq. Fe + 3 Äq. S beſteht, und ſtöchiometriſch dem Eiſenoxyd entſpricht, der Einwirkung einer Säure ausgeſetzt, ſo wird unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoffgas ein Theil des Eiſens aufgelöſt und im Rückſtand bleibt Eiſenſulphurid (künſtlicher Schwefelkies.)

§. 277.

Kohleneiſen.

Es iſt bereits oben (§. 269) bemerkt worden, daß ſich das Eiſen durch ſeine vorzügliche Affinität zum Kohlenſtoffe auszeichnet, daß ſowohl das Roheiſen als auch der Stahl ſolche Verbindungen des Kohlenſtoffs mit einem Überſchuß an Eiſen darſtellen, daß auch das Stabeiſen nie ganz frei von Kohlengehalte iſt, endlich daß der Graphit als ein Kohleneiſen mit Überſchuß an Kohlenſtoffe erſcheint. Dieſer Graphit (Reißblei) iſt ſtahlgrau, metalliſchglänzend, weich, ſtark abfärbend, von blätterigem Gefüge, bisweilen in ſechſeitigen Tafeln kryſtalliniſch, von 2,000 ſpec. Gewicht und völlig unſchmelzbar. Er iſt in ſeiner Farbe und Zuſammenſetzung nicht überall gleich, und enthält 4 bis 7 Procent Eiſen auf 93 und mehr Kohlenſtoff. Beim Ausſchmelzen des Eiſens in Hochöfen mit überſchüſſiger Kohle bildet ſich gleichfalls Graphit, welchen man auf dem Roheiſen, und theils im Innern deſſelben als graue Blättchen ausgeſchieden findet, nur enthält dieſer künſtlich erzeugte Graphit nach Wollaſton bisweilen Mangan, nach Gmelin bisweilen Silicium. Das ſchwarzgraue Roheiſen kann als eine Legirung des Stahls mit Graphit angeſehen werden.

Wird Berlinerblau in einem verſchloſſenen Gefäße geglüht, ſo entweicht Waſſer und Stickſtoffgas, und im Rückſtande bleibt ein Kohleneiſen aus 2 Äq. Fe + 3 Äq. C, welches ſich an der Luft bei Erwärmen entzündet, und zu Kohlenſäure und Eiſenoxyd verbrennt. Das einfache Eiſenkyanid bei abgehaltener Luft geglüht, giebt ebenfalls ein Kohleneiſen, welches bei ſtarkem Erhitzen ein Erglimmen zeigt, ohne dabei eine chemiſche Veränderung zu erleiden. (Berzelius).

§. 278.

Kohlenſtickſtoffeiſen.

Es iſt bereits (Bd. I. S. 566 u. ſ. f., und Bd. II. S. 173 u. ſ. f.) auseinandergeſetzt worden, daß das Eiſen mit Kohlenſtickſtoff (Kyanogen) merkwürdige Verbindungen bildet, welche ſich zu elektropoſitiven Elementen wie Salzbilder verhalten. Die Salze, welche das Kyaneiſen bildet, hat man ſich ſonſt ſo zuſammengeſetzt gedacht, daß die Baſis darin im oxydirten Zuſtande vorhanden ſey; allein es iſt einfacher, und der Analogie entſprechender, wenn wir ſie mit Berzelius als Haloidſalze betrachten, in welchen der etwa vorhandene Sauerſtoff mit dem Waſſerſtoffe zu Waſſer verbunden iſt.

1. Das Eiſenkyanür (Cyaneiſen, blauſaure Eiſenoxydul) erhält man nach Berzelius, wenn Ammonium-Eiſenkyanid (eiſenblauſaures Ammoniak) in einer Retorte bei völlig abgehaltener Luft gelinde erhitzt wird, wobei ſich Ammoniumkyanid ſublimirt, und Eiſenkyanür als graugelbes Pulver im Rückſtande bleibt, welches, wenn die Luft nicht völlig ausgeſchloſſen war, grünlich ausfällt. Bei ſtärkerem Erhitzen wird es unter Entwicklung von Stickgas in ſchwarzes Kohleneiſen verwandelt. Das auf dieſem trocknen Wege erhaltene Eiſenkyanür kann aufbewahrt werden, ohne ſich in Berlinerblau umzubilden. Dieſes Kyaneiſen — ſagt Berzelius — iſt ſo zuſammengeſetzt, daß, wenn der Kohlenſtoff und der Stickſtoff deſſelben zu Säuren oxydirt würden, letzterer mit dem Eiſenoxydul ein neutrales Salz, und erſterer ein doppelkohlenſaures Salz bilden würde. Auf naſſem Wege erhält man ein Eiſenkyanür als Hydrat nach Robiquet dadurch, daß friſchpräcipitirtes Berlinerblau mit einer wäſſerigen Auflöſung des Schwefelwaſſerſtoffgaſes in einer verſchloſſenen Flaſche einige Tage in Berührung geſtellt wird. Die blaue Farbe

des Berlinerblau verwandelt ſich nach und nach in Weiß, und es bilden ſich kleine gelbe Kryſtalle, welche an der Luft ſchnell blau werden, und in der Flüſſigkeit findet man Hydrokyanſäure. Es iſt alſo einleuchtend, daß der Schwefelwaſſerſtoff nur dadurch wirkt, daß er dem Berlinerblau einen Antheil Kyanogen entzieht, und es ſo in Kyanür verwandelt. Wird eine Auflöſung von reinem Eiſenchlorür, oder ſchwefelſaurem Eiſenoxydul mit Kyankalium, oder mit Eiſenkyankalium bei völlig abgehaltener Luft zerſetzt, ſo erhält man ebenfalls einen weißen Niederſchlag von Eiſenkyanür, welcher aber etwas Kalium enthält, und ebenfalls durch Einfluß der Luft ſehr ſchnell blau wird.

Das Eiſenkyanür verbindet ſich mit den Kyanüren der übrigen Elemente, und bildet damit diejenigen Körper, welche gewöhnlich eiſenblauſaure Salze, oder blauſaure Eiſenſalze genannt werden. Es iſt darin ſtets eine größere Quantität Kyan vorhanden, als nöthig wäre das Eiſen als Kyanür auszuſcheiden, ſie laſſen ſich alſo entweder als Zuſammenſetzungen zweier Kyanüre, z. B. des Kaliumkyanürs mit Eiſenkyanür denken, oder man kann annehmen, daß beide Radicale gemeinſchaftlich mit Kyan verbunden ſind, oder endlich, daß das Eiſen als Kyanid mit noch einem Metalle verbunden iſt.

Dieſe ſogenannten eiſenblauſauren Salze der Alkalien und alkaliſchen Erden ſind gelb, in Waſſer auflöslich, leicht kryſtalliſirbar und neutral, ſie laſſen ſich alle auf dieſelbe Weiſe wie das Kalium-Eiſenkyanid (S. 173) darſtellen, am beſten dadurch, daß man Berlinerblau mit dem reinen Alkali oder der alkaliſchen Erde nebſt einer angemeſſenen Menge Waſſers behandelt, wobei der Sauerſtoff des Alkali mit einem Antheile des Eiſens Eiſenoxyd erzeugt. Das Verhältniß zwiſchen Eiſen, Kyanogen und Metalloid iſt ſtets ſo, daß, wenn man ſich die Beſtandtheile des vorhandenen Kryſtalliſationwaſſers getrennt denkt, das

Eiſen als Oxydul, und das Kyanogen als Hydrokyanſäure mit dem Alkali oder der alkaliſchen Erde verbunden auftreten würde. In einem Deſtillirapparate erhitzt, geben die eiſenblauſauren fixen Alkalien zuerſt etwas Waſſer, dann Stickgas von ſich, und in Rückſtande bleibt Kohleneiſen, nebſt einem auflöslichen Kyanür des Metalloids.

Die ſogenannten eiſenblauſauren Salze der Metalle, welche man durch Zerlegung der Metallſalze mit Kalium-Eiſenkyanid erhält, ſind in Waſſer unauflöslich, ſie geben beim Glühen in einem Deſtillirapparate, wenn das andere Metall ebenfalls zu den unedlen gehört, Waſſer und Stickgas von ſich, und hinterlaſſen das Eiſen nebſt dem andern Metalle mit Kohlenſtoff verbunden als Doppelcarburete; die Eiſenkyanverbindungen der edlen Metalle aber geben beim Glühen nebſt Stickgas Kyan von ſich, und im Rückſtande bleibt das Kohleneiſen mit dem edlen Metalle gemengt zurück. Die ſogenannten eiſenblauſauren Alkalien werden durch ſtarke und concentrirte Säuren zerſetzt, indem ſich Eiſenkyanür als weißes Pulver niederſchlägt, welches an der Luft bald blau wird, und Hydrokyanſäure entwickelt, was offenbar durch Waſſerzerlegung geſchieht. Die in Waſſer unauflöslichen Kyaneiſenmetalle aber widerſtehen den Säuren beſſer; mehrere derſelben werden von concentrirter Schwefelſäure aufgelöſt, ohne eine Zerſetzung zu erleiden; einige derſelben verbinden ſich damit zu einer kleiſterähnlichen Maſſe. Dieſe ſchwefelſauren Auflöſungen beſitzen zum Theil Kryſtalliſationsfähigkeit; durch Waſſer werden ſie zerſetzt, indem ſich die Eiſenkyanmetalle unzerſetzt ausſcheiden. Erhitzt man ſie aber mit Schwefelſäure, ſo entwickelt ſich ſchwefelichte Säure, Kohlenſäure und Stickſtoff, es bildet ſich Ammoniak, welches ſich mit der Säure verbindet, und zugleich oxydiren ſich die Metalle und werden ebenfalls in Sulfat umgewandelt.

2. Das Eiſenkyanid (blauſaure Eiſenoxyd) kennen wir nur in Verbindung mit Eiſenkyanür als Berlinerblau und in Verbindung mit Kaliumkyanür als rothes Kalium-Eiſenkyanid.

Das Berlinerblau (Pariſerblau, Eiſenkyanürkyanid) wird im Großen durch Präcipitation des Eiſenvitriols mit Kalium-Kyanid (Blutlauge) fabricirt. Zur Darſtellung des letztern werden verſchiedene thieriſche Abfälle, getrocknetes Blut, Hufe, Klauen, altes Leder u. d. gl. in einem gußeiſernen Keſſel verkohlt. Dieſe thieriſche Kohle wird zu gleichen Theilen mit reiner Pottaſche nach und nach calcinirt, dann geſchmolzen. Dieſes rohe Kaliumkyanid, welches noch einen Antheil unzerlegten kohlenſauren Kalis enthält, wird in Waſſer aufgelöſt und mit einer Auflöſung von 13 Theilen Eiſenvitriol und 7 Theilen Alaun zerſetzt, der blaue Niederſchlag ſodann geſammelt, ausgepreßt und getrocknet. Die Schwefelſäure des Alauns dient dazu, um das in der Blutlauge noch vorhandene freie kohlenſaure Kali zu ſättigen, und die dadurch ausgeſchiedene Alaunerde ertheilt dem Berlinerblau, welches zugleich niederfällt, eine hellere und lebhaftere Farbe. Das gemeine Berlinerblau der hellſten und wohlfeilſten Art enthält verhältnißmäßig ſehr viel Alaunerde, und nicht ſelten auch Amylon. Um das reinſte und dunkelſte Berlinerblau, welches auch Pariſerblau genannt wird, darzuſtellen, muß man das in der Blutlauge noch vorhandene Kali mit verdünnter Schwefelſäure ſättigen, und dann erſt die Fällung des Eiſenvitriols vornehmen, oder den Präcipitat mit verdünnter Schwefelſäure behandeln, weil das Berlinerblau auſſerdem durch Eiſenoxyduloxyd verunreiniget würde.

Das reine Berlinerblau hat eine dunkelindigblaue Farbe, giebt einen kupferrothen metalliſchglänzenden Strich, iſt leicht zerreiblich, in Waſſer, Alkohol, Äther, Ölen und

verdünnten Säuren unauflöslich, ohne Geruch und Geſchmack, und beſteht, inſoferne es aus eiſenblauſaurem Kali, mit Eiſenchlorid oder mit ſchwefelſaurem Eiſenoxyd erzeugt worden iſt, nach Berzelius aus 40,24 Proc. Eiſen, 18,24 Kohlenſtoff, 21,24 Stickſtoff und 19,60 Waſſer; es läßt ſich alſo als eine Verbindung von Eikyanür mit Eiſenkyanid und Waſſer berechnen. Denkt man ſich aber 7,22 Proc. von dem Waſſergehalte in ſeine Beſtandtheile ſo getrennt, daß der Sauerſtoff deſſelben mit dem Eiſen und der Waſſerſtoff mit dem Kyan verbunden iſt, ſo enthält das Berlinerblau nach Porret 19,33 Proc. Eiſenoxydul 34,23 Eiſenoxyd, 34,05 Blauſäure und 12,38 Waſſer; es iſt alſo nach dieſer Anſicht ein eiſenblauſaures Eiſenoxyd.

Das gewöhnliche hellere Berlinerblau, welches Alaunerde und Amylon enthält, hat einen matten Bruch und giebt keinen metalliſchglänzenden Strich. Nimmt man zur Fällung des Berlinerblaus aus einer Auflöſung des eiſenblauſauren Kali gewöhnlichen Eiſenvitriol, welcher bald mehr bald weniger Oxyd mit dem Oxydul enthält, ſo fällt die Farbe auch aus dem Grunde heller aus, weil mit dem Eiſenkyanid eine größere Menge Kyanür niederfällt. Wird das Berlinerblau mit Schwefelwaſſerſtoff oder mit Eiſen- oder Zinnfeilſpänen und Waſſer in einem luftdicht verſchloſſenen Gefäße behandelt, ſo verliert es einen Theil Kyanogen, und verwandelt ſich entweder in hellblaues Eiſenkyanürkyanid, oder in weiſes Eiſenkyanür. Durch Behandlung mit Alkalien und alkaliſchen Erden verbindet ſich der Sauerſtoff der letztern mit dem Antheil des Eiſens, welcher als Kyanid zu berechnen iſt, und bildet damit Eiſenoxydhydrat, der andere kleinere Antheil des Eiſens ſammt allem Kyan vereiniget ſich mit dem Metalloide zu einem auflöslichen Salze. Das Berlinerblau wird auch vom Queckſilberoxyd zerſetzt, wenn man es damit im Waſſer behandelt, indem ſich der Sauerſtoff des Oxydes gleichfalls

mit Eiſen und das Kyan mit dem Queckſilber verbindet; in dieſem Falle bleibt aber alles Eiſen als eine oxydirte braune Verbindung nebſt unzerſetztem Berlinerblau zurück, und im Waſſer löſt ſich reines Queckſilberkyanid. Daß das Berlinerblau beim Erhitzen in einem Deſtillirapparate Waſſer und Stickgas (nebſt Ammoniumkyanid) von ſich giebt und Kohleneiſen zurückläßt, iſt bereits oben (§. 277.) erwähnt worden. Auch iſt es von ſelbſt einleuchtend, daß das Berlinerblau durch Glühen beim Zutritt der Luft, ſowie auch durch Behandlung mit Chlor und Salpeterſäure oxydirt und zerſetzt werden muß.

Tröpfelt man in eine Auflöſung des gelben Kalium-Eiſenkyanids ein Eiſenoxydulſalz, ſo daß erſteres nicht völlig zerſetzt wird, und läßt man den Niederſchlag an der Luft blau werden, ſo geſchieht dieſes, indem ſich ein Theil des Eiſens oxydirt, und ſo ein Kyaneiſenoxyd bildet, welches die Eigenſchaft beſitzt, im Waſſer mit dunkelbrauner Farbe auflöslich zu ſeyn. Leitet man Schwefelwaſſerſtoffgas durch eine wäſſerige Auflöſung dieſes Kyaneiſenoxyds, ſo wird das Oxyd als ſchwarzes Schwefeleiſen niedergeſchlagen.

Bisweilen erhält man auch grüne eiſenkyanhaltige Auflöſungen, deren Zuſammenſetzungen noch nicht hinreichend bekannt ſind; wenn z. B. bei der Bereitung des Kaliumkyanids zu ſchwache Hitze angewendet worden, ſo liefert es ein Berlinerblau, welches mit Kali gekocht, eine grüne Auflöſung bildet. Baryt iſt ganz vorzugsweiſe geeignet, dieſe grüne Verbindung hervorzubringen.

Auch mit Ammoniak bildet das Berlinerblau eine grüne Flüſſigkeit, welche durchs Abdampfen grüne nadelförmige Kryſtalle liefert. Da die grüne Farbe aus Gelb und Blau gebildet wird, ſo iſt es nicht ganz unwahrſcheinlich, daß die erwähnten grünen Verbindungen aus einer

beſondern Auflöſung einer geringen Menge Berlinerblau in einem gelben eiſenblauſauren Salze gebildet werden.

Wird in eine wäſſerige Auflöſung des gelben Kalium-Eiſenkyanids Chlorgas geleitet, bis die Flüſſigkeit die Eigenſchaft verliert, mit Eiſenchlorid Berlinerblau zu bilden, ſo nimmt ſie eine rothe Farbe an, und bildet, nachdem ſie filtrirt iſt, durch langſames Abdampfen, beſonders durch wiederholtes Auflöſen und Abdampfen, prächtig rubinrothe Prismen, welche eine beſondere Verbindung von Kalium mit Eiſenkyanid darſtellen, und von Leop. Gmelin, dem Entdecker dieſes ſchönen Salzes, „Anderthalbcyaneiſen-Cyankalium genannt worden, und nach ihm aus 35,65 Proc. Kalium, 17,22 Eiſen und 49,00 Kyan, alſo aus 3 Äq. Kl + 1 Äq. Fe + 3 Äq. CN beſtehen. Dieſes rothe Kalium-Eiſenkyanid iſt neutral und beſitzt einen ſchwach zuſammenziehenden Geſchmack; in der Flamme eines Lichtes läßt es ſich entzünden, und es verbrennt mit Funkenſprühen; in einem Deſtillir-Apparate erhitzt, giebt es Kyan und Stickgas, und im Rückſtande bleibt gewöhnliches gelbes eiſenblauſaures Kali nebſt Kohleneiſen.

Die wäſſerige Auflöſung des rothen Kalium-Eiſenkyanids giebt mit den meiſten Metallſalzen gelbe und braune Niederſchläge, nämlich mit Zink, Queckſilber, Silber gelbe, mit Titan, Wismuth, Kupfer, Nickel, gelblichbraune, und mit Uran und Kobalt rothbraune Niederſchläge, mit Mangan einen bräunlichgrauen und mit Zinn einen weißen Niederſchlag. Bleiſalze werden anfangs zwar nicht verändert, ſetzen aber nach einiger Zeit rothbraune Kryſtalle ab. Eiſenoxydſalze werden auch nicht verändert, aber Eiſenoxydulſalze bilden Berlinerblau. Befindet ſich nur eine geringe Spur Eiſenoxydul in einer Flüſſigkeit aufgelöſt, ſo wird ſie davon grün gefärbt.

Wird das rothe Kaliumeiſenkyanid mit eſſigſaurem Blei vermiſcht, ſo bildet ſich nach einiger Zeit Bleieiſenkyanid in rothbraunen Kryſtallen, woraus das Blei mittelſt Schwefelſäure abgeſchieden werden kann; es bleibt dann eine rothe Flüſſigkeit zurück, die durch freywilliges Verdunſten in braungelben Nadeln anſchießt. Dieſe Kryſtalle reagiren ſauer, beſitzen einen ſauren nachher zuſammenziehenden Geſchmack und werden bei gelinder Hitze in Hydrokyanſäure und Berlinerblau zerſetzt, ſie beſtehen alſo aus einer Verbindung von Kyanwaſſerſtoff mit Eiſenkyanid in einem ſolchen Verhältniſſe, daß das Eiſen und der Waſſerſtoff dieſelbe Menge Kyan aufnehmen; ſie beſteht nämlich aus 1,39 Proc. Waſſerſtoff, 25,28 Eiſen und 73,33 Kyan; oder aus 38 Kyanwaſſerſtoff und 62 Eiſenkyanid. Metallauflöſungen werden davon mit denſelben Farben und unter denſelben Erſcheinungen niedergeſchlagen wie von dem rothen Kalium-Eiſenkyanid.

Was ſchließlich die Verbindungen des Eiſens mit Schwefelkyanid betrifft, ſo iſt bereits früher (S. 172) bemerkt worden, daß das Kaliumſchwefelkyanid mit Eiſenoxydulſalzen eine blaugrüne, und mit Eiſenoxydſalzen eine dunkelkirſchrothe Verbindung bildet, welche in Waſſer auflöslich iſt.

Die blaugrüne Auflöſung, welche gewöhnlich ſchwefelblauſaures Eiſenoxydul genannt wird, ſcheint ein Eiſenſchwefelkyanür zu enthalten, ſie ſchmeckt wie Eiſenvitriol, und wird an der Luft roth, wobei ſich durch Oxydation des Eiſens ein gelber Ocher abſetzt.

Die rothe Auflöſung, welche unter dem Namen ſchwefelblauſaures Eiſenoxyd bekannt iſt, ſcheint ein Eiſenſchwefelkyanid zu ſeyn; dieſe Verbindung läßt ſich abdampfen, iſt an der Luft zerfließlich, auch in Alkohol auflöslich. Durch den grünen Lichtſtrahl wird ſie

verbleicht, eben ſo wenn die directen Sonnenſtrahlen durch Glas in die Flüſſigkeit gehen, nicht aber wenn die Lichtſtrahlen dieſelbe unmittelbar treffen. (v. Grotthuß.)

Elektropoſitive, leichtdesoxydirbare, ſpröde Metalle.

---

§. 279.

Kobalt, Cobaltum. (Co = 368,991.)

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes Metall findet ſich nicht ſehr häufig, gewöhnlich mit Arſenik verbunden als Speißkobalt, mit Arſenik und Schwefel zugleich als Glanzkobalt, mit Schwefel als Kobaltkies, dann im oxydirten Zuſtande als Arſeniat (Kobaltblüthe) als Sulfat (Kobaltvitriol), als unreines Hyperoxyd im ſchwarzen und braunen Erdkobalt. Der Name Kobalt war urſprünglich mit Kobold gleichbedeutend, womit in alten Zeiten die Bergleute einen Berggeiſt bezeichneten, wovon ſie glaubten, daß er die Bergleute necke, weil nämlich einige Kobalterze, vorzüglich der Speiß- und Glanzkobalt für Fahlerze gehalten wurden, woraus man Kupfer und Silber zu ſchmelzen hoffte, worin man ſich aber getäuſcht und geneckt fand. Man hatte zwar ſchon im 16. Jahrhunhunderte die Kobalterze zu Darſtellung der Zaffera und Schmalte für blaue Schmelz-, Glaſur- und Mahler-Farben benützt, allein das darin enthaltene eigene Metall lernte man erſt durch den ſchwediſchen Bergrath Brandt 1733 kennen. Tassaert, Bucholz, Proust, Laugier, Berzelius u. A. haben unſere Kenntniſſe darüber in der neuern Zeit ſehr bereichert.

Darſtellung. Der Speiß- und Glanzkobalt wird im Großen geröſtet, um daraus den größern Antheil Arſenik zu entfernen, wobei ſich das zurückbleibende Metall oxydirt; dieſes unreine Kobaltoxyd, wobei ſich immer noch ein Antheil Arſenik nebſt Spuren von andern Metallen, nämlich Nickel, Eiſen, Wismuth, Kupfer und Mangan befinden, wird mit Quarzſand gemengt, und ſo unter dem Namen Zaffera an die ſogenannten Blaufarbenhütten verkauft, wo die Zaffera mit Pottaſche gemengt und zu Glas geſchmolzen wird. Dieſes durch Kobaltoxyd blaugefärbte Kaliſilicat wird gepocht, gemahlen und geſchlämmt, und als Schmalte in den Handel gebracht.

Da von dem Kobalte als Metall im Großen kein Gebrauch gemacht wird, ſo wird es blos im Kleinen auf folgende Weiſe dargeſtellt. Das geröſtete Kobalterz löſt man in kochender Salpeterſäure, dampft die Solution zur Entfernung der überſchüſſigen Säure ab, löſt die Maſſe wieder in Waſſer und leitet Schwefelwaſſerſtoffgas zur Fällung des Arſeniks und Kupfers hinein. Die von dem Niederſchlage abfiltrirte Flüſſigkeit wird zur Verjagung des überſchüſſigen Schwefelwaſſerſtoffes zum Sieden erhitzt, dann mit kohlenſaurem Kali präcipitirt, wobei das Kobaltoxyd mit Eiſen- und Nickeloxyd verunreiniget niederfällt. Dieſer Niederſchlag wird mit einer Auflöſung von Oxalſäure digerirt, um das Eiſenoxyd aufzulöſen; das rückſtändige in Waſſer unauflösliche oxalſaure Kobaltoxyd, welches gebildet wurde, wird geſammelt, und gut mit Waſſer ausgewaſchen. Da ſich nicht ſelten auch etwas Nickeloxalat dabei befindet, ſo iſt es nothwendig, daß man das oxalſaure Kobalt in ätzendem Ammoniakliquor auflöſt, und die filtrirte Solution einige Tage der Luft ausſetzt, wobei der Ammoniak-Überſchuß verdampft, und das Nickeloxalat unauflöslich niederfällt, während das oxalſaure Kobalt-Am-

moniak in der Auflöſung bleibt. Dieſe Solution wird filtrirt, abgedampft und das rückſtändige trockne Salz in einen Schmelztiegel gedrückt, mit Glaspulver bedeckt, und einer mäßigen Weißglühhitze ausgeſetzt, wobei das Kobalt durch den Kohlenſtoff der Oxalſäure reducirt und geſchmolzen wird. Glüht man das oxalſaure Kobaltammoniak beim Zutritt der Luft aus, ſo erhält man reines Kobaltoxyd. Da bei dem oxalſauren Nickel-Ammoniak, welches ſich beim Verdampfen des überſchüſſigen Ammoniaks niederſchlägt, noch ein Antheil Kobalt befindet, ſo kann man dieſen Niederſchlag durchs Auswaſchen mit heißem Waſſer durch wiederholtes Auflöſen in Ammoniak u. ſ. w. weiter zerlegen und benützen. Dieſe von Laugier ausgemittelte Darſtellungs-Methode des Kobalts iſt vom Berthier, Wöhler, Phillips u. A. auf verſchiedene Weiſe abgeändert worden, ſo z. B. kann man zur Auflöſung des geröſteten Erzes verdünnte Schwefelſäure oder Salzſäure mit einem Zuſatze von Salpeterſäure anwenden; ſo kann man zur Abſcheidung des Arſeniks das gepulverte Erz mit 3 Theilen kohlenſaurem Kali und 3 Theilen Schwefel bei gelinder Hitze in einem irdenen Tiegel zuſammenſchmelzen, ſo daß ein in Waſſer auflösliches arſengeſchwefeltes Schwefelkalium und ein Schwefelkobalt, welches unauflöslich zurückbleibt, gebildet wird; oder man kann den gepulverten Glanzkobalt mit ſeinem dreifachen Gewichte Salpeter verpuffen, um arſenikſaures Kali zu bilden, welches mittelſt Waſſer ausgezogen werden kann. Auch kann man die ammoniakaliſche Auflöſung des Kobaltoxalats durch Zuſatz von Kali, welches mit dem Nickeloxyde niederfällt, reinigen u. ſ. w.

Eigenſchaften. Das durch Reduction des Kobaltoxyds im Kohlentiegel oder durch Zerſetzung des oxalſauren Kobalts unter einer Glasdecke bei mäßiger Weißglühhitze dar-

geſtellte und zuſammengeſchmolzene metalliſche Kobalt iſt röthlichgrau, von ſchwachem Metallglanze, ziemlich hart, von feinkörnigem bisweilen etwas blätterigem Gefüge, ſpröde, oder wenigſtens nicht dehnbarer als weiches Gußeiſen, von 8,485 bis 8,538 ſpec. Gewicht (Brunner, Tassaert und Hauy), und magnetiſch; die magnetiſche Ziehkraft des Kobalts verhält ſich zu der des Eiſens ungefähr wie 5 bis 6 zu 8 bis 9 (Wollaſton). Es ſchmilzt leichter als Eiſen, aber ſchwieriger als Gold (bei 130° Wedgw).

An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, auch unter Waſſer erleidet das Kobalt keine merkliche Veränderung, wenn es aber beim Zutritt der Luft zum Glühen erhitzt wird, ſo oxydirt es ſich; auch auf naſſem Wege durch Behandlung mit Salpeterſäure, oder mit Schwefelſäure nimmt es ſehr leicht Sauerſtoff auf. Wir unterſcheiden folgende zwei Oxydationsſtufen:

I. Kobaltoxyd; am reinſten erhält man es durch Fällung des ſalpeterſauren oder ſchwefelſauren Kobaltoxydes mit kohlenſaurem Kali, und Ausglühen des gut ausgewaſchenen und getrockneten Niederſchlages bei abgehaltener Luft. Es iſt ein graues nicht magnetiſches Pulver und beſteht aus

		nach Rothoff		Berthier
1 Äq.	Co	= 368,991	78,67	78,75
1 „	O	= 100,000	21,33	21,25
		468,991	100,00	100,00

Dieſes graue Kobaltoxyd läßt ſich bey mäßiger Glühhitze durch Berührung mit Waſſerſtoffgas oder mit Kohle leicht zu Metall reduciren. Es iſt in Waſſer unauflöslich, bildet aber, wenn es aus einem Kobaltſalze durch ätzend. Kali präcipitirt und bei abgehaltener Luft mit heißem Waſſer ausgewaſchen wird ein ſchmutzig-roſenrothes Hydrat,

welches in der Hitze 20 bis 21 Procent Waſſer verliert. Mit Säuren bildet es blaßrothe Salze, welche zum Theil einen Stich ins Bläuliche und zum Theil ins Bräunliche haben.

Zu den in Waſſer auflöslichen Kobaltoxydſalzen gehören folgende:

Salpeterſaures Kobaltoxyd; es kryſtalliſirt in kleinen rothen Prismen oder Nadeln, wird beim Erhitzen blau, beim Erkalten wieder roth, iſt an der Luft zerfließlich und im Waſſer ſehr leicht auflöslich. In der Glühhitze ſchmilzt es zuerſt und verwandelt ſich dann in ſchwarzes Hyperoxyd.

Schwefelſaures Kobaltoxyd (Kobaltvitriol); dieſes im Mineralreiche vorkommende Salz, läßt ſich ſehr leicht darſtellen durchs Auflöſen des Kobaltoxydes, oder des reguliniſchen Kobalts in Schwefelſäure; im letztern Falle entweicht, wenn die Säure verdünnt iſt, Waſſerſtoffgas, iſt ſie concentrirt, ſo entwickelt ſich ſchwefelichte Säure. Das ſchwefelſaure Kobalt ſchießt ſehr leicht in karmeſinrothen, rhomboidalen Kryſtallen an, iſt luftbeſtändig, in 24 Theilen kalten Waſſers auflöslich, in Alkohol unauflöslich. An der Luft und in der Wärme verwittert es und wird roſenroth. Bei ſtrengem und fortgeſetztem Glühen verliert es die Säure und verwandelt ſich in ſchwarzblaues Oxyd. Das kryſtalliſirte ſchwefelſaure Kobaltoxyd enthält nach Bucholz 30 Proc. $\dot{Co}$, 26 $\dddot{S}$ und 44 $\dot{H}$; nach Mitſcherlich beträgt das Kryſtallwaſſer nur 42,7 Procent.

Wenn man eine Auflöſung dieſes Salzes mit etwas ätzend. Kali verſetzt, welches zur Sättigung der Schwefelſäure unzureichend iſt, ſo erhält man einen fleiſchrothen Niederſchlag, welcher ein baſiſches ſchwefelſaures Kobalt iſt.

Mit ſchwefelſaurem Ammoniak und ſchwefelſaurem Kali bildet das ſchwefelſaure Kobalt auflösliche kryſtalliſir-

bare Doppelſalze, welche hinſichtlich der Kryſtallgeſtalt, und ſtöchiometriſchen Zuſammenſetzung mit den analogen Doppelſalzen der Magneſia, des Mangan- und Eiſenoxyduls übereinſtimmt (Mitſcherlich).

Eſſigſaures Kobaltoxyd bildet eine rothe Auflöſung, die durchs Abdampfen eine zerfließliche violette Salzmaſſe bildet.

Ameiſenſaures Kobaltoxyd, iſt ſchwerauflöslich, bildet rothe Kryſtalle.

Weinſteinſaures Kobaltoxyd, roth, kryſtalliſirbar.

Weinſteinſaures Kobalt-Kali (Kobaltweinſtein) bildet anſehnliche rhomboidaliſche Kryſtalle.

Bernſteinſaures Kobaltoxyd iſt ſchwer auflöslich.

Dieſe auflöslichen Kobaltſalze beſitzen einen herben, den Eiſenſalzen ähnlichen Geſchmack, die wäſſerigen Auflöſungen derſelben geben mit reinen fixen Alkalien einen hellbraunen Niederſchlag von Kobaltoxyd-Hydrat, welches beim Erhitzen roſenroth wird. Ätzend. Ammoniak fällt aus den einfachen Kobaltſalzen nur einen Theil des Oxydes als blaues Hydrat, das übrige Oxyd bleibt als Doppelſalz in der Auflöſung. Wenn aber die Kobaltſalze freie Säure oder ein Ammoniakſalz enthalten, ſo giebt das ätzende Ammoniak gar keinen Niederſchlag, indem ſich ein auflösliches baſiſches Doppelſalz bildet. Wird das ſalpeterſaure Kobalt beim Zutritt der Luft mit Ammoniak im Überſchuſſe verſetzt, ſo löſt ſich unter Sauerſtoffabſorption alles zu einer braunen Flüſſigkeit auf. Da hierbei nach L. Gmelin Sauerſtoff abſorbirt wird, ſo iſt es ſehr wahrſcheinlich, daß ſich eine höhere Oxydationsſtufe des Kobalts bildet, welche ſich zum Ammoniak wie eine Säure verhält.

Zum Schwefelwaſſerſtoffe verhalten ſich die Kobaltſalze wie die Eiſen- und Nickelſalze, es entſteht näm-

lich nur dann ein ſchwarzer Niederſchlag, wenn eine alkaliſche Subſtanz mit im Spiele iſt.

Die Salze derjenigen Säuren, welche mit Kobaltoxyd unauflösliche Verbindungen bilden, geben mit den auflöslichen Kobaltſalzen rothe und blaue Niederſchläge. Dieſe in Waſſer unauflöslichen Kobaltſalze, welche ſich am beſten auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft darſtellen laſſen, ſind hauptſächlich folgende:

Phosphorſaures Kobaltoxyd ſchlägt ſich in dunkelvioletten Flocken nieder, und löſt ſich in überſchüſſiger Phosphorſäure mit dunkelrother Farbe. 1 Theil phosphorſaures Kobalt mit 1 1/2 bis 3 Theilen reiner Thonerde genau vermiſcht und in einem bedeckten Gefäße zum Weißglühen erhitzt, giebt eine ſehr ſchöne blaue Farbe, welche dem Ultramarin kaum nachſteht. (Thénard.)

Boraxſaures Kobaltoxyd iſt ein blaßrothes Pulver, welches zu einem blauen Glaſe ſchmilzt.

Kohlenſaures Kobaltoxyd, ein pfirſichblüthrothes Pulver, welches 60 bis 62 Proc. Kobaltoxyd enthält; in einem großen Überſchuſſe doppelkohlenſaurer Alkalien iſt es auflöslich; vorzüglich reichlich wird es ſowohl vom kohlenſauren als auch vom reinen Ammoniakliquor zu einer dunkeln bläulichrothen Flüſſigkeit aufgelöſt, woraus an der Luft durch Verdunſtung des Ammoniaks kleine Kryſtalle von kohlenſaurem Kobaltoxyd anſchießen.

Oxalſaures Kobaltoxyd, ein roſenrothes in überſchüſſiger Oxalſäure unauflösliches Pulver, welches nach Döbereiner 32 Procent Metall enthält; der Waſſergehalt iſt 19,5 Proc. Vom ätzenden und kohlenſauren Ammoniak wird es aufgelöſt.

Gallusſaures und tanninſaures Kobaltoxyd ſind ebenfalls unauflöslich; das benzoeſaure iſt ſchwerauflöslich, und ſchlägt ſich als röthlich weiße Flocken nieder, die aber in vielem Waſſer auflöslich ſind.

Kieſelſaures Kobaltoxyd; das auflösliche Kaliſilicat giebt mit Kobaltſalzen einen ſchönen ſchmalteblauen Niederſchlag, welcher beim Trocknen bläſſer wird, und mit Kali zu einem blauen Glaſe zuſammenſchmilzt, welches unter dem Namen Schmalte bekannt iſt, und im Großen durchs Zuſammenſchmelzen eines Gemenges von unreinem Kobaltoxyde, Quarzſand und Pottaſche bereitet wird.

Thonſaures Kobaltoxyd, wenn man eine Auflöſung von Kalialuminat mit ſchwefelſaurem Kobaltoxyd zuſammenbringt, ſo erhält man einen ſchönen roſenrothen Niederſchlag. Glüht man Alaunerde mit ſalpeterſaurem Kobaltoxyde, ſo erhält man eine blaue Verbindung; ebenſo wenn man Alaunerde mit phosphorſaurem oder arſenikſaurem Kobaltoxyde glüht (Thenardiſches Blau, Leidnerblau).

Molybdänſaures, chromſaures, arſenichtſaures und arſenikſaures, antimonichtſaures und antimonſaures Kobaltoxyd ſind alle unauflöslich, größtentheils blaßroth.

Mit den fixen Alkalien bildet das Kobaltoxydhydrat blaue in Waſſer auflösliche Verbindungen. In kohlenſauren Alkalien löſt es ſich mit rother Farbe auf.

II. Die zweite Oxydationsſtufe des Kobalts iſt:

Das Kobalthyperoxyd, welches als ſchwarzer Erdkobalt im Mineralreiche vorkömmt, und künſtlich dadurch erhalten wird, daß man ſalpeterſaures Kobaltoxyd in mäßiger Glühhitze zerſetzt, oder das graue Kobalt-Oxyd beim Zutritte der Luft ſo lange gelinde glüht bis es ſchwarz geworden iſt. Auch zieht das Kobaltoxydhydrat im feuchten Zuſtande noch mehr Sauerſtoff aus der Luft an. Chlor und Chlorkalk verwandeln das Kobaltoxyd ebenfalls in Hyperoxyd, welches als braunlichſchwärzes Pulver erhalten wird, und zuſammengeſetzt iſt aus

		nach Rothoff
2 Äq. Co	= 737,982	71,08
3 „ O	= 300,000	28,92
	1037,982	100,00

Es verbindet ſich weder mit Säuren, noch mit Alkalien; in ſtarker Glühhitze giebt es Sauerſtoffgas von ſich und verwandelt ſich in graues Oxyd; eben ſo durch Behandlung mit erhitzter Schwefelſäure und Salpeterſäure; kurz es verhält ſich ganz nach der Analogie des Mangan-Hyperoxyds.

Mit den Salzbildern, nämlich mit Chlor, Brom, Jod und Fluor, bildet das Kobalt in Waſſer auflösliche Verbindungen.

Das Kobaltchlorid (ſalzſaure Kobalt) bildet ſich unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas, wenn Kobalt mit concentr. Salzſäure gekocht wird; auch löſt ſich das Kobaltoxyd in dieſer Säure ſehr leicht auf. Behandelt man Kobalt-Hyperoxyd mit Salzſäure, ſo entwickelt ſich zugleich Chlor. Die Auflöſung des Kobaltchlorids iſt roth und ſchießt durchs Abdampfen in kleinen rubinrothen Kryſtallen an. Durch Zuſatz von Salzſäure oder Schwefelſäure wird die Farbe blau. Beim Erhitzen des kryſtalliſirten Kobaltchlorids zerſetzt ſich ein Theil des Kryſtallwaſſers, ein Theil des Kobalts oxydirt ſich unter Entwicklung von Hydrochlorſäure; endlich ſublimirt ſich waſſerfreies Kobaltchlorid als eine bläuliche beim Erkalten rothwerdende Maſſe und im Rückſtande bleibt Kobaltoxyd. Das unreine Nickelhaltige Kobaltchlorid, welches durchs Auflöſen der Zaffera in Salzſäure, Abdampfen und Wiederauflöſen in Waſſer erhalten wird, giebt mit Salmiak vermiſcht die ſogenannte ſympathetiſche Tinte von Waitz, welche mit einer Feder auf Schreibpapier getragen, bei gewöhnlicher Temperatur unſichtbar iſt, beim Erwärmen oder Austrock-

nen des Papiers aber mit grüner Farbe zum Vorſchein kömmt. Wenn das Papier beim Erkalten wieder Feuchtigkeit anzieht, ſo verſchwindet die Farbe wieder. Beim zu ſtarken Erhitzen wird ſie braun, und verſchwindet dann nicht mehr.

Kobaltbromid, Jodid und Fluorid durchs Auflöſen des Kobaltoxyds in Hydrobromſäure *), Hydrjodſäure und Flußſäure erzeugt, ſind gleichfalls rothe im Waſſer auflösliche Haloidſalze.

Mit Schwefel verbindet ſich das Kobalt ſowohl auf trocknem als naßem Wege ſehr leicht; wird nämlich Schwefel auf glühendes Kobalt geworfen, oder Kobaltoxyd mit Schwefel gemengt und geglüht, ſo erhält man ein gelblich weißes metalliſch glänzendes Schwefelkobalt, welches 71,5 Procent Co und 28,5 S enthält. (Proust)

Wird ein Kobaltſalz durch Schwefelammonium zerſetzt, ſo erhält man einen ſchwarzen Niederſchlag, welcher beim Erhitzen Waſſer von ſich giebt und waſſerfreies Schwefelkobalt zurückläßt. Durch Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoffs auf freies Kobaltoxyd oder deſſen Hydrat entſteht ebenfalls ſchwarzes Schwefelkobalt. Leitet man über glühendes ſchwefelſaures Kobaltoxyd Waſſerſtoffgas, ſo entwickelt ſich ſchwefelichte Säure und Waſſer, und von 100 Theilen Sulfat bleiben 53,62 Theile eines dunkelgrauen zuſammengebackenen Pulvers im Rückſtande, welches aus 1 Äq. Kobaltoxyd und 1 Äq. Schwefelkobalt beſteht, mit-

---

*) Metalliſches Kobalt wird nach meinen Verſuchen von Brom unter Wärme-Entwicklung raſch aufgelöſt; die Verbindung beſitzt eine ſchöne, ſmaragdgrüne Farbe, erſtarrt in der Kälte und ſchmilzt bei mäßigem Erwärmen; bei einer Hitze, wobei das Glas ſchmilzt, erleidet dieſes Kobaltbromid keine weitere Ver- Veränderung als daß es flüſſig wird. Im Waſſer löſt es ſich zu einer rothen Flüſſigkeit ohne eine Zerſetzung zu erleiden.

hin ein Schwefelkobaltoxyd darſtellt. Leitet man über dieſe Verbindung im glühenden Zuſtande Schwefelwaſſerſtoffgas, ſo vermehrt ſich deſſen Gewicht von 100 auf 117, indem der Waſſerſtoff den Sauerſtoff als Waſſer fortführt, und der Schwefel an deſſen Stelle tritt, und ſo ein Schwefelkobalt aus 2 Äq. Co + 3 Äq. S bildet (Arfvedſon). Behandelt man dieſe Verbindung mit Salzſäure, ſo wird ein Antheil Kobalt daraus aufgelöſt, und es bleibt ein Doppelſchwefelkobalt als ſchwarzes Pulver zurück, welches 47,847 Co + 52,153 S enthält, in der Glühhitze Schwefel von ſich giebt, und in Alkalien und verdünnten Säuren unauflöslich iſt. (Setterberg.)

Mit Selen verbindet ſich das erhitzte Kobalt gleichfalls unter Feuerentwicklung zu einer grauen metalliſchglänzenden ſchmelzbaren Maſſe.

Mit Phosphor bildet das Kobalt eine bläulichweiße metalliſchglänzende ſchmelzbare Verbindung, welche 94 Procent Co + 6 P enthält, wenn man Kobalt mit ſeinem gleichen Gewichte verglaſter Phosphorſäure und 1/16 Kohlenpulver zuſammen glüht. (Pelletier).

Mit Kohlenſtoff verbunden kennen wir das Kobalt noch nicht.

Mit Kohlenſtickſtoff (Kyan) bildet das Kobalt einen zimmtbraunen Niederſchlag, wenn man ein Kobaltſalz mit Kaliumkyanid zerlegt. Auch das kohlenſaure Kobaltoxyd mit Blauſäure übergoſſen, verwandelt ſich unter Aufbrauſen in braunes Kobalkyanür (blauſaures Kobalt), welches in Waſſer und Säuren unauflöslich iſt. Ein Kobalt-Eiſenkyanid (Eiſenblauſaures Kobalt) erhält man als blaßgrünlichgelben Niederſchlag, wenn man ein auflösliches Kobaltſalz mit eiſenblauſaurem Kali vermiſcht. Aus einem ammoniakaliſchen Doppelſalze des Kobalts bildet das eiſenblauſaure Kali einen bläulichen oder röthlichen Niederſchlag.

Mit Metallen bildet das Kobalt, ſoweit die bisherigen Unterſuchungen reichen, nur ſpröde und unbrauchbare Legirungen. Mit Arſenik verbunden kömmt es im Mineralreiche vor (Speißkobalt). Mit Queckſilber, Zink, und Wismuth konnte das Kobalt noch gar nicht verbunden werden.

§. 280.

Wismuth, Bismuthum, Marcasita (Bi = 1330,376).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes ſeit dem 16ten Jahrhunderte bekannte, von Agricola (1529) zuerſt aufgeführte und in der neuern Zeit von Berzelius und Lagerhielm genauer unterſuchte Metall kömmt ziemlich ſparſam vor, theils gediegen, theils geſchwefelt als Wismuthglanz, und theils oxydirt (Wismuthocher, Wismutblüthe), und auſſerdem in ein paar mehrfach-zuſammengeſetzten geſchwefelten Erzen, im Wismuthbleierze, Wismuthkupfer und Nadelerze.

Darſtellung. Es wird im Großen durch eine Art Seigerung aus dem gediegenen Erze dargeſtellt. Um es chemiſchrein zu erhalten, muß man es in Salpeterſäure auflöſen, die klare Auflöſung mit Waſſer miſchen, wobei ſich baſiſches ſalpeterſaures Wismuthoxyd niederſchlägt, während die verunreinigenden Metalle in der Auflöſung zurückbleiben, den Niederſchlag hierauf trocknen, und im Kohlentiegel zum Rothglühen erhitzen, wobei ſich das Wismuth ſehr leicht desoxydirt und zuſammenſchmilzt.

Eigenſchaften. Das Wismuth iſt röthlich weiß, von mäßigem Metallglanze, grobblätterigem kryſtalliniſchen Gefüge, mit Blätterdurchgängen nach den Flächen des Octaeders; bisweilen nach langſamem Erkalten in Octaedern

und Würfeln kryſtalliſirt; von 9,670 bis 9,822 ſpec. Gew.; mittelmäßig hart, wenig klingend, ſehr ſpröde, leicht ſchmelzbar (bei 249°) und in verſchloſſenen Gefäßen bei ſchwacher Weißglühhitze in Blättchen ſublimirbar.

In trockner Luft und im Waſſer erleidet das Wismuth keine Veränderung; erhitzt man es aber beim Luftzutritt bis zum Schmelzen, ſo bedeckt es ſich mit einem grauen Häutchen, welches ſich fortwährend erneuert, ſo oft man das bereits gebildete wegnimmt; ſo läßt ſich das Metall vollſtändig in ein graues Pulver verwandeln. Dieſe ſogenannte Wismuthaſche iſt ein Suboxyd, welches mit Salzſäure behandelt, Wismuthchlorid und metalliſches Wismuth erzeugt. Wird dieſes Suboxyd längere Zeit erhitzt, ſo zieht es noch mehr Sauerſtoff an, und verwandelt ſich in gelbes Oxyd.

Erhitzt man das Wismuth in einem offenen Schmelztiegel bis zum ſtarken Glühen und Dampfen, ſo verbrennt es mit ſchwacher, bläulichweißer Flamme und verwandelt ſich ſogleich in Oxyd.

Dieſes Wismuthoxyd erhält man auch durch Erhitzen des kohlenſauren oder ſalpeterſauren Wismuthoxyds. Es iſt in der Kälte ſtrohgelb, beim Erhitzen wird es pomeranzengelb, dann röthlichbraun, und in der Rothglühhitze ſchmilzt es zu einem durchſichtigen orangegelben Glaſe, welches ein ſpecifiſches Gewicht von 8,449 hat, und beim Schmelzen Erden und Metalloxyde aufzulöſen vermag, und in der Weißglühhitze ſich verflüchtiget; in dieſer Hinſicht hat das Wismuthoxyd viele Ähnlichkeit mit dem Bleioxyde. Es beſteht aus

		J. Davy	Lagerhjelm	Klaproth und Bucholz
2 Äq. Bi	2660,752	90	89,873	89,28
3 „ O	300,000	10	10,137	10,72
	2960,752	100	100,000	100,00

Eine höhere Oxydationsſtufe iſt bis jetzt nicht bekannt. Eine Verbindung des Wismuthoxyds mit Waſſer erhält man, wenn ein Wismuthſalz mit einem ätzenden Alkali zerſetzt wird; dieſes Hydrat iſt ein weißes Pulver, und läßt ſeinen Waſſergehalt durch mäßiges Erhitzen ſehr leicht fahren. In der Glühhitze läßt ſich das Wismuthoxyd durch Kohle und Waſſerſtoff ungemein leicht zu Metall desoxydiren.

Durch verdünnte Säuren, Salpeterſäure ausgenommen, wird das Wismuth ſchwer angegriffen; durch Salpeterſäure wird es aber leicht, und mit Heftigkeit aufgelöſt, die Auflöſung iſt waſſerklar und ungefärbt.

Das ſalpeterſaure Wismuthoxyd kryſtalliſirt beim Erkalten der hinreichend concentrirten Auflöſung in ſchiefen 6 und 8ſeitigen ungefärbten Prismen, und enthält nach Berzelius 48,8 Proc. $\underline{\ddot{\text{Bi}}}$ + 33,7 $\underline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}}$ 17,5 $\dot{\text{H}}$; dieſes berechnet ſich auf $\dddot{\text{Bi}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}^3 + \dot{\text{H}}^9$. Dieſes kryſtalliſirbare Nitrat iſt nur bei Zuſatz einer größern Menge Salpeterſäure in Waſſer auflöslich. Wird es mäßig erhitzt, ſo verflüchtiget ſich ein Theil der Salpeterſäure ſammt Waſſer und im Rückſtande bleibt baſiſches ſalpeterſaures Wismuthoxyd. Dieſes läßt ſich am beſten dadurch bereiten, daß man die Auflöſung des Wismuths in verdünnter Salpeterſäure in Waſſer tröpfelt, wodurch die Auflöſung in ein überſaures aufhörſiches und in ein baein baſiſches unauflösliches Nitrat zerſetzt wird. Das letztere wird theils in der Medicin, und theils als weiße Schminke gebraucht, und iſt unter dem Namen Magisterium Bismuthi, Spaniſche Schminke bekannt. Es ſtellt ein blendendweißes kryſtalliniſches Pulver dar, welches in Waſſer nur wenig, aber in Salpeterſäure leicht und vollkommen auflöslich iſt, und weder vom Ammoniak noch vom Kalkwaſſer vollſtändig zerlegt werden kann. Es beſteht aus $\underline{\ddot{\text{Bi}}}^3\ \underline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}}^2 + \dot{\text{H}}^2$; denn nach Grouvelle ent-

hält es 81,37 Proc. $\underline{\ddot{\mathrm{Bi}}}$ + 13,97 $\underline{\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}}$ + 4,66 $\dot{\mathrm{H}}$. Nach Planche 85,4 $\underline{\ddot{\mathrm{Bi}}}$ + 14,6 $\underline{\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}}$.

Je weniger Waſſer zur Bildung dieſes baſiſchen Nitrats genommen wird, deſto gröber und deutlicher kryſtalliniſch fällt der Niederſchlag aus. Wird die Auflöſung des Wismuths in Salpeterſäure nur mit ſehr wenigem Waſſer vermiſcht, ſo erleidet ſie keine Zerſetzung, bei Anwendung einer etwas größern Menge Waſſer, welches in kleinen Antheilen unter beſtändigem Umſchütteln zugeſetzt wird, erfolgt endlich eine Trübung, und bald darauf kryſtalliſirt das baſiſche Nitrat in kleinen Prismen oder Blättchen.

Die übrigen Wismuthſalze laſſen ſich aus dem Nitrate erzeugen, und verhalten ſich zum Theil auf ähnliche Weiſe.

Schwefelſaures Wismuthoxyd bildet ſich durch Auflöſen des Wismuthoxyds in concentrirter Schwefelſäure. Es wird vom Waſſer in ein ſaures auflösliches und ein baſiſches unauflösliches Salz zerſetzt. Das erſtere ſchießt beim Abdampfen in nadelförmigen Kryſtallen an, und iſt zerfließlich.

Phosphorſaures Wismuthoxyd wird eben ſo erhalten wie das ſchwefelſaure und verhält ſich auf ähnliche Weiſe.

Kohlenſaures, oxalſaures, weinſteinſaures, boraxſaures, jodſaures, arſenichtſaures und arſenikſaures Wismuthoxyd ſind weiße Niederſchläge, welche aus dem Nitrate auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft erzeugt werden können. Auf gleiche Weiſe werden niedergeſchlagen das gallusſaure und tanninſaure, das chromſaure und molybdänſaure Wismuthoxyd alle mit mehr oder weniger gelber Farbe.

Das eſſigſaure, benzoeſaure und bernſteinſaure Wismuthoxyd ſind im Waſſer auflöslich, und laſſen ſich gleichfalls am beſten auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft darſtellen, wenn man z. B. eine concentrirte Auflöſung von ſalpeterſaurem Wismuthoxyd mit einer warmen concentrirten Auflöſung von eſſigſaurem Kali vermiſcht, ſo kryſtalliſirt beim Erkalten das eſſigſaure Wismuthoxyd in weißen Schuppen der Boraxſäure ähnlich. Vermiſcht man eine Auflöſung des ſalpeterſauren Wismuthoxyds mit Eſſigſäure, ſo wird ſie vom Waſſer nicht mehr getrübt. Das benzoeſaure Wismuthoxyd iſt auch im Alkohol etwas löslich. Eine wäſſerige Auflöſung des bernſteinſauren Wismuthoxyds wird von Alkalien nicht getrübt.

In den ätzenden fixen Alkalien iſt das Wismuthoxydhydrat nur wenig auflöslich.

Mit Chlor verbindet ſich das Wismuth unter Lichtentwicklung, wenn man das gepulverte und erwärmte Metall in Chlorgas wirft. Das Wismuthchlorid läßt ſich übrigens noch auf andere Weiſe darſtellen; wenn man z. B. gepulvertes Wismuth mit 2 Thln Queckſilberchlorid mengt und in einer Retorte erhitzt, ſo erhält man als Deſtillat Wismuthchlorid (Wismuthbutter), als eine graulichweiße undurchſichtige, körnige, in der Wärme ſchmelzbare Subſtanz. Ein Hydrat des Wismuthchlorids bildet ſich durchs Auflöſen des Wismuthoxyds in concentrirter Salzſäure; beim Erkalten kryſtalliſirt das Salz in Prismen. Wenn man die Auflöſung dieſes Salzes in Waſſer gießt, oder wenn man eine Solution des ſalpeterſauren Wismuthoxyds mit einer Kochſalz-Auflöſung miſcht, ſo erhält man einen ſchneeweißen Niederſchlag, welcher gleichfalls als weiße Schminke (Blanc d'Espagne) im Handel vorkömmt; geſchieht dieſe Fällung nur mit wenig Waſſer, ſo wird der

Niederſchlag kryſtalliniſch, er ſtellt perlmutterglänzende Schuppen dar, welche Blanc de perle genannt werden. Die Bildung dieſes Niederſchlages gründet ſich wahrſcheinlich darauf, daß das Chlorid wie die meiſten übrigen Metallchloride durch das Waſſer zum Theil zerſetzt wird, es bildet ſich nämlich Wismuthoxydhydrat, welches mit Wismuthchlorür verbunden unauflöslich niederfällt, und in der Flüſſigkeit bleibt Salzſäure in Verbindung mit unzerſetztem Chlorid zurück.

Mit Brom vereiniget ſich das reine Wismuth weniger leicht als das arſenikhaltige. Das Wismuthbromid iſt ſtahlgrau; bei 200°. C ſchmelzbar, und dann hyacintroth; an der Luft zieht es Waſſer an und verändert dadurch ſeine Farbe ins Schwefelgelbe, es enthält 47,53 Bi + 52,47 Br (Löwig). Durch Waſſer erleidet es eine analoge Zerſetzung wie das Wismuthchlorid.

Mit Jod gelinde erhitzt, bildet das Wismuth eine dunkelpomeranzenfarbige, ſchmelzbare und in der Glühhitze ſublimirbare Verbindung, welche vom ätzenden Kali aufgelöſt wird. Durch Vermiſchung des Wismuthchlorids mit Kaliumjodid entſteht ein kaſtanienbrauner Niederſchlag, welcher ein baſiſches Salz zu ſeyn ſcheint.

Mit Fluor bildet das Wismuth ein in Waſſer auflösliches Salz, welches ſich beim Abdampfen als ein weißes Pulver niederſchlägt.

Mit Schwefel verbunden findet ſich das Wismuth als Wismuthglanz, bisweilen als rhomb. Prismen im Mineralreiche; es läßt ſich damit auch leicht künſtlich zuſammenſchmelzen. Das natürliche und auf trocknem Wege erzeugte Schwefelwismuth hat eine bleigraue Farbe, Metallglanz, ein kryſtalliniſches Gefüge, ein ſpec. Gewicht von 7,501 und iſt ſtrengflüſſiger als das reine Wismuth.

Nach Lagerhjelm nehmen 100 Theile Wismuth 22,52 Schwefel auf, mithin beſteht das künſtlich erzeugte

Schwefelwismuth aus 81,61 Metall und 18,39 Schwefel; damit ſtimmt auch John Davy ſehr nahe überein; im natürlichen Wismuthglanz fand Heinr. Roſe 80,98 Proc. Metall und 18,72 Schwefel. Übrigens läßt ſich das reine Schwefelwismuth mit Schwefel in allen Verhältniſſen zuſammenſchmelzen. Auf naſſem Wege erhält man das Schwefelwismuth als einen braunſchwarzen Niederſchlag, wenn man ein Wismuthſalz mit Schwefelwaſſerſtoff oder mit einem Schwefelmetalloide zuſammenbringt.

Selen bildet mit dem Wismuth durchs Zuſammenſchmelzen eine ſilberweiße glänzende im Bruche kryſtalliniſche Legirung (Berzelius).

Zum Phosphor beſitzt das Wismuth nur eine ſchwache Affinität. Phosphorwaſſerſtoffgas fällt aus dem ſalpeterſauren Wismuth ein ſchwarzes Pulver, welches beim Trocknen grau und weiß wird, und nach Landgrebe 87,091 Proc. Bi + 12,909 P enthält.

Mit Kohlenſtoff und Boron hat man das Wismuth noch nicht in Verbindung gebracht.

Mit dem Kalium und Natrium läßt ſich das Wismuth leicht zu einer ſpröden Legirung zuſammenſchmelzen, welche an der Luft und in Berührung mit Waſſer ſchnell zerſetzt und oxydirt wird.

Mit Metallen verbindet ſich das Wismuth leicht, und bildet damit größtentheils ſpröde und leichtſchmelzbare Legirungen. Das ſchmelzbarſte Metallgemiſch, das ſogenannte Roſe'ſche Metall erhält man aus 2 Theilen Wismuth, 1 Theil Zinn und 1 Theil Blei; dieſe Legirung ſchmilzt ſchon bei der Temperatur des kochenden Waſſers. Auch das Schnell-Loth der Klempner, welches wegen ſeiner Leichtflüſſigkeit gebraucht wird, iſt eine Wismuth-Legirung aus 1 Theil Wismuth, 1 Theil Blei und 2 Theilen Zinn.

Dieſe beiden letztgenannten Metalle gewinnen durch einen Zuſatz von Wismuth an Härte und Klang, verlieren aber dabei an Dehnbarkeit und Geſchmeidigkeit. Mit Arſenik verbunden, kömmt das Wismuth natürlich vor, daher iſt das käufliche Wismuth nicht ſelten arſenikhaltig. Durchs Zuſammenſchmelzen nimmt das Wismuth nur 1/32 ſeines Gewichtes Arſenik auf; leitet man Arſenikwaſſerſtoffgas in die Auflöſung eines Wismuthſalzes, ſo ſchlägt ſich ebenfalls Arſenikwismuth nieder. Auch mit Tellur verbunden findet ſich das Wismuth, jedoch als eine große Seltenheit, im Mineralreiche. Die Verſuche, welche angeſtellt wurden, das Wismuth mit Wolfram, Antimon, Eiſen, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Platin, Palladium und Rhodium zuſammenzuſchmelzen, gaben durchaus ſpröde und unbrauchbare Legirungen. Mit Queckſilber bildet es ein ſehr flüſſiges Amalgam.

Schließlich iſt noch zu bemerken, daß durch Zink, Kadmium, Zinn und Kupfer aus den auflöslichen Wismuthſalzen reguliniſches Wismuth niedergeſchlgen wird.

Elektropoſitive leichtdesoxydirbare, dehnbare Metalle.

§. 281.

Zink, Spiauter, Zincum. (Zn = 403, 226.)

Geſchichte und Vorkommen. Das Zink kömmt vorzüglich in Verbindung mit Schwefel als Zinkblende, dann im oxydirten Zuſtande am häufigſten mit Kohlenſäure als Galmey, auch mit Kieſelerde als Kieſelgalmey und mit Schwefelſäure als Zinkvitriol; ſehr ſelten mit Alaunerde als Gahnit vor. Die alten Griechen benützten ſchon den Galmei, welchen ſie Kadmia nannten, und welcher bei den Römern Lapis calaminaris hieß, zur Verfertigung des Meſſings. Die Darſtellung des metalliſchen Zinks aus Blende und Galmey wurde in Europa erſt zu Anfang des achtzehnten Jahrhunderts bekannt, obgleich die Chineſen damit ſchon ſeit mehrern Jahrhunderten vertraut waren. Das aus China und Oſtindien eingeführte Metall nannte man früher Marcasita aurea, weil es dem Kupfer eine goldgelbe Farbe ertheilt, auch Marcasita pallida; unter dem Namen Spiauter iſt es noch jetzt im Handel bekannt; der Name Zink kömmt erſt bei Theophraſtus Paracelſus im ſechzehnten Jahrhundert vor.

Darſtellung. Früher wurde das meiſte Zink aus Oſtindien nach Europa gebracht; ſeit einiger Zeit beſtehen aber auch bei uns in mehrern Ländern, vorzüglich in Schleſien und Kärnthen Zinkhütten, welche dieſes Metall in großer Menge liefern.

Obgleich das Zink ziemlich leicht reducirbar und ſehr ſchmelzbar iſt, ſo unterliegt die Darſtellung deſſelben aus den Erzen doch einer eigenen Schwierigkeit, welche

von der Brennbarkeit dieſes Metalles herrührt; daher muß die Reduction des geröſteten, gepochten und mit Kohlenpulver gemengten Erzes ſo vorgenommen werden, daß die Luft von dem ſich reducirenden und ſchmelzenden Zinke möglichſt abgehalten wird. In einigen Zinkhütten geſchieht die Reduction und Ausſchmelzung in röhrenförmigen thönernen Retorten, welche in eine mit Waſſer gefüllte Vorlage über dem Waſſerſpiegel ausmünden. An andern Orten bedient man ſich mit mehr Vortheil irdener Schmelztiegel, welche oben bedeckt und mit Lehm verkittet werden, im Boden aber eine eiſerne Röhre haben, die durch den Roſt des Ofens abwärts geht und gleichfalls in einer Art Vorlage über Waſſer ausmündet. Ungeachtet dieſer Vorſicht verbrennt doch ein Theil des Zinks an der Mündung der Röhre zu weißem Oxyd, welches entweder neuerdings der Reduction unterworfen, oder unter dem Namen Nihilum album, weißes Nichts oder Zinkblumen in den Handel gebracht wird. Auch auf den Meſſinghütten und in den Gelbgießereien verbrennt etwas Zink zu einem mit Kohlenſtaub verunreinigten Oxyde (Tutia, Ofenbruch.) Zur Reduction des Zinkes iſt eine mäßige Glühhitze hinreichend; bei ſtärkerer Hitze würde das Erz ſelbſt im Fluß kommen und die Röhre verſtopfen. Das unter Waſſer geſammelte Metall wird noch einmal umgeſchmolzen, und in länglich achteckige Blöcke von 20 bis 40 Pfund Gewicht ausgegoſſen. Das auf dieſe Weiſe gewonnene Zink iſt ſehr unrein, es enthält meiſtens Kadmium, Blei, Eiſen, Kupfer, Kohle, bisweilen auch Zinn. Um es zum chemiſchen Gebrauche zu reinigen, muß es noch einmal umdeſtillirt werden, dieſes geſchieht nach Berzelius in einem Tiegel, in deſſen Boden man eine Röhre von Tiegelmaſſe feuerfeſt eingekittet hat, welche etwas über die halbe Höhe im Tiegel hinaufreicht, nach unten durch den Roſt des Windofens geht, und in ein mit Waſſer gefülltes Ge-

fäß über dem Waſſerſpiegel ausmündet. Das rohe Zink wird in den Tiegel ſo eingelegt, daß es nach dem Schmelzen die obere Mündung der Röhre nicht erreicht, und der Tiegel hierauf oben luftdicht verkittet. Bei ſtarker Rothglühhitze kömmt das Zink ins Kochen, es erhebt ſich als Dampf, welcher durch die Röhre abwärts geht, und ſich unter dem Waſſer condenſirt. Es verſteht ſich, daß ſich dieſe Reinigung nur mit Zink, welches frei von Kadmium und Arſenik iſt, vornehmen läßt. Auſſerdem iſt es beſſer, man reducirt das Metall aus reinem Zinkoxyd, welches zu dieſem Zwecke mit 1/8 Kohlenpulver gemengt wird. Übrigens gelingt die Reinigung und Deſtillation auch in einer gewöhnlichen irdenen Retorte, wenn man nur dafür ſorgt, daß der kurze Hals derſelben ſo viele Wärme erhält, daß das Erſtarren des Metalles in demſelben verhindert wird, und daß die mit Waſſer gefüllte Vorlage nicht luftdicht und ſo angelegt iſt, daß ſich die Mündung des Retortenhalſes über dem Waſſerſpiegel befindet.

Eigenſchaften. Das Zink iſt bläulich weiß, von kryſtalliniſchem blätterigfaßerigem Gefüge und ſtark glänzend; bei ſehr langſamem Abkühlen kann es auch in 4 oder 6ſeitigen Prismen oder Nadeln kryſtalliſiren, es hat ein ſpec. Gewicht von 6,861, bis 7,190 (Briſſon.).

Es iſt mittelmäßig hart, läßt ſich ſchwierig feilen, und unter dem Hammer etwas ſtrecken; allein unter ſtarken Hammerſchlägen wird es zerklüftet und zerſprengt; zwiſchen Walzen läßt es ſich aber nach und nach zu ziemlich dünnen Blechen ausſtrecken, welche etwas biegſam ſind, aber in einen rechten oder ſpitzigen Winkel kaum gebogen werden können ohne zu brechen. Das Zink gehört übrigens zu den leichtſchmelzbaren Metallen, denn es ſchmilzt ſchon vor dem Glühen bei ungefähr 360°; in der Weißglühhitze kocht es und läßt ſich bei abgehaltener Luft deſtilliren.

Im Waſſer und an der Luft erleidet das Zink bei gewöhnlicher Temperatur wenig Veränderung; es bedeckt ſich nur mit einem hellgrauen Häutchen, welches ſich auch bildet, wenn das Metall bis zum Schmelzen erhitzt wird. Dieſes Häutchen iſt nach Berzelius die niedrigſte Oxydationsſtufe des Zinks, ein Suboxyd, welches noch nicht analyſirt iſt, und wie alle Suboxyde bei Behandlung mit einer verdünnten Säure in Oxyd und Metall zerlegt wird. Wenn aber das geſchmolzene Zink bis zum Glühen erhitzt, und durch Entfernung des Suboxydhäutchens dem Einfluſſe der Luft ausgeſetzt wird, ſo entzündet es ſich und verbrennt mit bläulich weißer hellleuchtender Flamme zu weißem Zinkoxyd (Flores Zinci).

Dieſes Zinkoxyd bildet ſich auch, wenn Waſſerdampf über ſchmelzendes Zink geleitet wird; endlich auf naſſem Wege durch Einwirkung einer Säure auf das Metall. Die Neigung des Zinks mit Salzbildern und Säuren Salze zu bilden, iſt ungemein groß, ſo daß es von allen verdünnten Säuren, und ſelbſt von den ſchwächern derſelben unter Waſſerſtoffgas-Entwicklung leicht aufgelöſt wird; die concentrirten Säuren aber erleiden, indem ſie Sauerſtoff an das Zink abgeben eine theilweiſe Zerſetzung. Durch ätzende Alkalien wird aus dieſen Zinkſalzen das Oxyd als weißes, ſehr voluminöſes und durchſcheinendes Hydrat niedergeſchlagen, welches ſich durch mäßiges Erhitzen leicht entwäſſern läßt.

Das durchs Verbrennen des Metalls erzeugte Zinkoxyd (Zinkblumen) bildet ſehr lockere gelblichweiße Flocken, welche nach dem Erkalten vollkommen weiß ſind, und ſich ſehr leicht zu einem zarten Pulver zerreiben laſſen. Das durchs Ausglühen des Zinkoxydhydrats oder Carbonats dargeſtellte Oxyd iſt ebenfalls ein weißes Pulver.

Beim Glühen wirft das Zinkoxyd einen weißen phosphorescirenden Schein von ſich, und zugleich nimmt es eine blaßcitronengelbe Farbe an, welche beim Erkalten wieder verſchwindet, wenn es frei von Eiſen- und Cadmiumoxyd iſt. Bei heftiger Weißglühhitze läßt es ſich verflüchtigen, ohne eine Veränderung zu erleiden. Es beſteht aus

	nach Berzelius		Gay-Luſſac	Döbereiner
1 Äq. Zn =	403,226	80,1	80,38	81,64
1 - O =	100,000	19,9	19,62	18,36
	503,226	100,0	100,00	100,00

Durch Kohle läßt ſich das Zinkoxyd in der Weißglühhitze und bei abgehaltener Luft ſehr leicht desoxydiren, nicht aber durch Waſſerſtoffgas. Kalium und Natrium entziehen ihm ebenfalls und zwar ſchon bei mäßiger Hitze den Sauerſtoff; die eigentlichen Metalle hingegen, ſo weit ſie bisher geprüft wurden, ſind nicht fähig das Zink zu desoxydiren, daher iſt man auch nicht im Stande, das Zink aus einer ſalzigen Verbindung reguliniſch auszuſcheiden.

Die Zinkſalze ſind, in ſo ferne die Säure keine Farbe beſitzt, durchaus ungefärbt oder weiß, größtentheils in Waſſer auflöslich, von einem widrigen herben Geſchmack, und leicht kryſtalliſirbar. Die ätzenden Alkalien fällen daraus weißes Zinkoxydhydrat, welches ſich in einem Überſchuſſe des Fällungsmittels vollſtändig wieder auflöſt. Vom Schwefelwaſſerſtoff wird das Zink aus ſeinen einfachen Salzen weiß niedergeſchlagen; wenn aber überſchüſſige Säure vorhanden, ſo bewirkt der Schwefelwaſſerſtoff keine Veränderung. Die Salze derjenigen Säuren, welche mit Zinkoxyd einfache unauflösliche Salze bilden, erzeugen mit den auflöslichen Zinkſalzen ebenfalls weiße Niederſchläge.

Zu den auflöslichen Sauerſtoffſalzen des Zinkes gehören hauptſächlich folgende:

Schwefelſaures Zink (Zinkvitriol, weißer Vitriol, Gallizenſtein) kryſtalliſirt in anſehnlichen vierſeitigen zweiflächig zugeſchärften Prismen, ſchmeckt ſäuerlich herbe, verwittert an der Luft oberflächlich, ſchmilzt bei mäßigem Erwärmen im eigenen Kryſtallwaſſer, und löſt ſich bei gewöhnlicher Temperatur in dritthalb Theilen Waſſer auf, vom kochenden bedarf es noch weniger. Dieſes Salz beſteht aus

	nach Berzelius		Trommsdorf		Mitſcherlich
1 Äq. $\dot{Zn}$	= 503,226	. 32,585	. 32,05	}	55,24
1 „ $\dddot{S}$	= 501,165	. 30,965	. 32,00	}	
6 „ $\dot{H}$	= 674,880	. 36,450	. 35,89		44,76
	1679,271	100,000	100,00		100,00

Der Zinkvitriol wird zu Goßlar im Großen fabricirt durchs Auslaugen des geröſteten Schwefelzinks; allein dieſes Fabrikat iſt ſtets mit ſchwefelſaurem Eiſen und Kupfer ſehr verunreiniget.

Wird eine Auflöſung des einfachen ſchwefelſauren Zinks mit metalliſchem oder oxydirtem Zinke gekocht, ſo löſt ſich davon noch ein Theil auf, und es bildet ſich baſiſches ſchwefelſaures Zink, welches beim Erkalten in glänzenden Schuppen kryſtalliſirt, und im Waſſer ſehr ſchwer auflöslich iſt. Daſſelbe baſiſche Zinkſulfat erhält man auch, wenn man das einfache Sulfat mäßig glüht, und dann mit Waſſer auskocht, oder wenn man einer Auflöſung des Zinkvitriols einen Antheil der Säure durch ein Alkali entzieht.

Durch Behandlung des Zinks oder Zinkoxyds mit ſaurem ſchwefelſaurem Kali bildet ſich ein kryſtalliſirbares Doppelſalz; ebenſo bildet das ſchwefelſaure Zink mit ſchwefelſaurem Ammoniak ein auflösliches leicht-kryſtalliſirbares Doppelſalz.

Das hypoſchwefelſaure Zink iſt ſehr leicht auflöslich, kryſtalliſirt undeutlich und enthält 24,25 Proc. Zinkoxyd, 43,51 Säure und 32,24 Waſſer.

Das ſchwefelichtſaure Zink iſt ebenfalls kryſtalliſirbar und in Waſſer auflöslich. Eben ſo

das hypoſchwefelichtſaure Zink, welches man erhält, wenn metalliſches Zink mit wäſſeriger ſchwefelichter Säure behandelt wird, indem dieſe einen Theil ihres Sauerſtoffs an das Metall abgiebt.

Salpeterſaures Zink kryſtalliſirt in gedrückten vierſeitigen vierflächig zugeſpitzten Prismen, zerfließt an der Luft, und iſt nicht blos im Waſſer, ſondern auch im Weingeiſte leicht auflöslich.

Eſſigſaures Zink kryſtalliſirt in luftbeſtändigen Tafeln.

Weinſteinſaures Zink iſt in Waſſer ſchwerauflöslich.

Zinkweinſtein (weinſteinſaures Zinkkali), durchs Auflöſen des metalliſchen oder oxydirten Zinks in Weinſtein bereitet, iſt ſchwerkryſtalliſirbar, giebt durchs Abdampfen eine gummiähnliche Maſſe.

Das citronenſaure, äpfelſaure, ameiſenſaure, bernſteinſaure und benzoeſaure Zink ſind ebenfalls in Waſſer auflösliche Salze.

Die in Waſſer unauflöslichen oder wenigſtens ſehr ſchwer auflöslichen Zinkſalze, welche ſich am beſten auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft darſtellen laſſen, ſind hauptſächlich folgende:

Kohlenſaures Zink (Galmey, Zinkſpath) kommt in kleinen Rhomboedern kryſtalliſirt, ſonſt aber meiſtens traubig, tropfſteinartig und derb im Mineralreiche vor, es beſteht aus 64,8 bis 65,2 Proc. Zinkoxyd und 35,2 bis 34,8 Kohlenſäure (Smithson). Wenn man ein Zinkſalz mit kohlenſaurem Kali oder Natron zerſetzt, ſo erhält man

einen weißen Niederſchlag, welcher nach Berzelius 73,15 Proc. Zinkoxyd, 14,72 Kohlenſäure und 12,13 Waſſer beſteht, mithin ein baſiſches Carbonat oder vielmehr eine Verbindung des einfachen Carbonats mit Zinkoxydhydrat darſtellt. Eine ähnliche Verbindung erhält man auch, wenn Kohlenſäure auf Zinkoxydhydrat einwirkt. Auch im Mineralreiche kömmt ein Zinkcarbonat vor, welches nach Smithſon 71,4 Proc. $\dot{Zn}$ 13,5 $\ddot{C}$ und 15,1 $\dot{H}$ enthält, und unter dem Namen Zinkblüthe bekannt iſt. Das Zinkoxydhydrat löſt ſich in wäſſeriger Kohlenſäure in geringer Menge auf, und bildet ſo ein ſaures Zinkcarbonat. Auch in wäſſerigem kohlenſaurem Ammoniak iſt das Zinkoxyd auflöslich, indem ein kohlenſaures Zink-Ammoniak entſteht, welches beim Verdunſten der Auflöſung in ſeidenglänzenden Kryſtallen anſchießt.

Oxalſaures Zink, ein weißer Niederſchlag, enthält 75 Proc. Zink.

Phosphorſaures Zink fällt beim Vermiſchen eines Zinkſalzes mit einem einfachen alkaliſchen Phosphate als weißes Pulver nieder, welches ſich in der Glühhitze zu einem klaren Glaſe ſchmelzen läßt. In überſchüſſiger Phosphorſäure iſt es zu einem ſauren Phosphate auflöslich, welches beim Abdampfen eine gummiartige leichtſchmelzbare Maſſe bildet.

Boraxſaures Zink fällt gleichfalls als weißes, in der Glühhitze ſchwerſchmelzbares, in freier Boraxſäure etwas auflösliches Pulver nieder, wenn ein Zinkſalz mit Borax gemiſcht wird. Durchs Zuſammenſchmelzen des Zinkoxyds mit Borax erhält man ein klares ungefärbtes Glas (boraxſaures Zinknatron), welches bei Überſchuß an Oxyd emailartig wird.

Kieſelſaures Zink (Kieſelgalmey, Zinkglas), kömmt als waſſerhelle rhomboidale Prismen, gewöhnlich aber

derb im Mineralreiche vor, und enthält 72 Proc. Zinkoxyd und 28 Kieſelerde.

Wolframſaures, molybdänſaures, chromſaures, arſenikſaures und antimonſaures Zinkoxyd ſind ebenfalls in Waſſer unauflöslich.

Das aus den Zinkſalzen als Hydrat ausgeſchiedene Zinkoxyd löſt ſich im ätzenden Ammoniakliquor, in der Kali- und Natronlauge in bedeutender Menge zu einer klaren Flüſſigkeit auf. Das waſſerfreie Zinkoxyd aber wird von den Alkalien kaum angegriffen.

Eine höhere Oxydationsſtufe des Zinks als wir in dem weißen Oxyde kennen, läßt ſich durch die gewöhnlichen Mittel nicht darſtellen. Thénard verſichert indeſſen, mittelſt Waſſerſtoff-Hyperoxyd ein weißes Zinkhyperoxyd dargeſtellt zu haben.

Mit Chlor bildet das Zink ein weißes an der Luft zerfließliches in der Hitze ſchmelzbares und ſublimirbares Salz (Zinkchlorid, Zinkbutter, ſalzſaures Zink), welches nach J. Davy 50 Proc. Zink und 50 Chlor, alſo 1 Äq. Metall und 2 Äq. Cl enthält. Wird dieſes Salz durchs Auflöſen des Zinks in wäſſriger Salzſäure erzeugt, ſo entweicht der Waſſerſtoff der letztern gasförmig, und es bildet ſich durchs Abdampfen ein gallertartiges Hydrat des Zinkchlorids, welches bei höherer Temperatur ſeinen Waſſergehalt leicht verliert. Zinkoxyd löſt ſich in wäſſerigem Chlor auf, ohne ſeinen Sauerſtoff zu verlieren, und bildet damit ein liquides Chlorzinkoxyd, welches beim Abdampfen zerſetzt wird, indem ſich das Chlor verflüchtiget und Zinkoxyd im Rückſtande bleibt (Grouvelle).

Mit Brom verbindet ſich das metalliſche Zink nicht ſehr leicht. Ein Zinkbromid erhält man am beſten durchs Auflöſen des Zinks in Hydrobromſäure und Abdampfen der Solution; es kryſtalliſirt in kleinen Prismen, iſt bei erhöhter Temperatur ſchmelzbar und ſublimir-

bar, und beſteht nach Löwig aus 28,74 Proc. Zn und 71,26 Br. Das Zinkoxyd löſt ſich unter Mitwirkung des Waſſers auf eine ähnliche Weiſe in Brom wie in Chlor auf (Löwig).

Mit Jod vereiniget ſich das metalliſche Zink ſehr leicht zu einem farbeloſen, in der Hitze ſchmelzbaren und als vierſeitige Nadeln ſublimirbaren Zinkjodid, welches nach Gay-Luſſac aus 20,48 Proc. Zn und 79,52 J beſteht, an der Luft zerfließlich und in Waſſer leicht auflöslich iſt. Auch das Zinkoxydhydrat verbindet ſich mit Jod ohne Sauerſtoff zu verlieren.

Mit Fluor bildet das Zink ein in Waſſer ſchwerauflösliches Salz (Zinkfluorid), welches man als einen gallertartigen Niederſchlag erhält, wenn eine Auflöſung von Kaliumfluorid mit ſchwefelſaurem Zinke zuſammengemiſcht wird. Auch durch Auflöſung des Zinks in wäſſeriger Flußſäure bildet ſich ein Zinkfluorid in kleinen weißen undurchſichtigen Kryſtallen. Löſt man Zink in wäſſeriger Kieſelflußſäure auf, so erhält man beim Abdampfen der Solution waſſerhelle 3 und 6ſeitige Prismen, welche in Waſſer leicht löslich ſind.

Mit Schwefel verbunden findet ſich das Zink im Mineralreiche (als Blende) in anſehnlichen Tetraedern und Dodekaedern, häufig auch derb, von 4,200 ſpec. Gew. gelb und braun, durchſcheinend, ſehr ſchwer ſchmelzbar, nicht metalliſch glänzend. Künſtlich läßt ſich das Schwefelzink als ein weißes oder blaßgelbes Pulver erhalten, wenn man Schwefel- und Zinkdampf zuſammentreten läßt, oder wenn man granulirtes Zink mit Zinnober bis zur Verdampfung des Queckſilbers raſch erhitzt. Wenn man aber Zink mit Schwefel zuſammen zu ſchmelzen verſucht, ſo verdampft der letztere bevor die Vereinigung erfolgt. Auf naſſem Wege erhält man das Schwefelzink als weißen Niederſchlag, wenn

man ein einfaches Zinkſalz mit Schwefelwaſſerſtoffgas zerſetzt. Es wird dabei aber nicht alles Zink niedergeſchlagen, wenn man nicht Schwefelammonium anwendet, weil ein Theil deſſelben als ſaures Salz, welches vom Schwefelwaſſerſtoff nicht zerſetzt wird, in der Auflöſung zurückbleibt. Dieſes auf naſſem Wege erzeugte Schwefelzink iſt, wie das auf trocknem Wege dargeſtellte, in ätzenden Alkalien unauflöslich, von Säuren aber unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoff zerſetzbar. Es beſteht nach Arfwedſon aus 66,34 Zn und 33,66 S.

Zum Selen verhält ſich das Zink auf analoge Weiſe wie zum Schwefel; es läßt ſich damit ebenfalls nicht durchs Zuſammenſchmelzen vereinigen; wohl aber erhält man ein Selenzink, als citronengelbes Pulver, wenn man bei abgehaltener Luft Zink- und Selendampf zuſammentreten läßt (Berzelius).

Mit Phosphor ſchmilzt das Zink zu einer bleigrauen metalliſch-glänzenden Maſſe; Landgrebe fand darin 9,513 Proc. Phosphor.

Mit Kohlenſtoff verbunden bleibt das Zink als ein ſchwarzes Pulver zurück, wenn man Zinkkyanid in einem Deſtillirgefäße erhitzt. Auch findet ſich das käufliche Zink gewöhnlich kohlenhaltig.

Mit Kohlenſtickſtoff verbunden fällt das Zink als weißer in Waſſer unauflöslicher Präcipitat nieder, wenn man ſchwefelſaures Zink mit Kaliumkyanyd zerſetzt. Dieſes Zinkkyanid oder ſogenannte blauſaure Zink bildet mit Kaliumkyanid ein in Waſſer auflösliches und in anſehnlichen Oktaedern kryſtalliſirbares Doppelſalz (Gmelin).

Das eiſenblauſaure Kali giebt mit den auflöslichen einfachen Zinkſalzen ebenfalls einen weißen in Waſſer und Säuren unauflöslichen Niederſchlag (Zinkeiſenkyanid).

Mit den meiſten Metallen läßt ſich das Zink ziemlich leicht zuſammenſchmelzen; einige dieſer Legirungen

ſind ſehr ſchön und dehnbar, daher vorzüglich brauchbar. Die bekannteſten und nützlichſten darunter ſind die mit Kupfer (nämlich Meſſing, Tomback, Semilor, Pinſchbek, Prinzmetall). Mit Kupfer und Nickel zugleich bildet es eine weiße ſilberähnliche Legirung, das ſogenannte Packfong oder Weißkupfer der Chineſen. Blei, mit Zink zu gleichen Theilen zuſammengeſchmolzen, gewinnt an Härte, Glanz und Klang, verliert aber an Dehnbarkeit. Auch das Zinn wird durch einen Zuſatz von Zink härter und klingender. Mit Queckſilber läßt ſich das Zink leicht amalgamiren. Silber, Gold und Platin werden durch einen Zinkzuſatz ſchmelzbarer und härter, verlieren aber zugleich an Dehnbarkeit. Mit Eiſen und Wismuth hat man aber das Zink noch nicht zuſammenſchmelzen können.

§. 282.

Kadmium, Klaprothium, Melinum
(Kd = 696,767).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes Metall findet ſich zu kleinen Antheilen von 1 bis 3 Procent in einigen Zinkerzen, nämlich im Galmei und in der Blende Schleſiens und Böhmens. Beim Ausſchmelzen des Zinks verbrennt es zum Theil nebſt Zink, und macht ſo einen Beſtandtheil der auf den Schleſiſchen Zinkhütten als Nebenprodukt abfallenden Zinkblumen aus. Da dieſe als Zinkoxyd an Apotheker verkauft worden waren, ſo ergab ſich, daß Hr. Medicinalrath Roloff in Magdeburg und Hr. Hofrath Stromeyer in Göttingen faſt gleichzeitig, nämlich im Herbſte 1817 bei Apotheken-Viſitationen die Beobachtung machten, daß dieſes käufliche Zinkoxyd beim Glühen eine bleibend gelbliche Farbe annimmt, und aus einer ſchwefelſauren Auflöſung mit Schwefelwaſſerſtoff einen gelben Niederſchlag giebt. Dieſe letztere Erſcheinung leitete Hrn.

Roloff auf die Vermuthung, das Zinkoxyd komme arſenikhaltig in Apotheken vor. Der Gegenſtand konnte alſo nicht gleichgültig bleiben, daher beſchäftigten ſich ſogleich mehrere Chemiker mit demſelben Gegenſtande, namentlich Hr. Bergrath Karſten, welcher den Schleſiſchen Zinkwerken vorſtand, Hrn. Adminiſtrator Hermann in Schönebeck, welcher die gedachten Schleſiſchen Zinkblumen gereiniget und an Apotheker verkauft hatte, Hrn. Medicinalrath Aſſeſſor Staberoh in Berlin und Hrn. Hofrath Stromeyer in Göttingen. Alle überzeugten ſich ſogleich, daß die Erſcheinung keineswegs von Arſenik herrührte, und ſo wurde das neue Metall von mehrern Seiten gleichzeitig entdeckt. Stromeyer ertheilte ihm den Namen Kadmium, nämlich nach dem Griechiſchen Καδμια, womit der Galmei ſonſt bezeichnet worden iſt; dieſer Chemiker hat das Verdienſt, daß er die Eigenſchaften und Verbindungen dieſes Metalls zuerſt und am genaueſten durch Verſuche ausgemittelt hat. Hermann aber hat, wo nicht früher, wenigſtens gleichzeitig ebenfalls die Eigenthümlichkeit des neuen Metalls mit Beſtimmtheit erkannt. Später fand man das Kadmium auch in Zinkerzen aus andern Ländern, nämlich aus Sachſen, England und Ungarn.

Darſtellung. Man kann es aus dem Zinke oder unreinem Zinkoxyde auf folgende Weiſe darſtellen: Eine ſchwefelſaure Auflöſung deſſelben wird mit Säure im Überſchuſſe verſetzt, und hierauf mit Schwefelwaſſerſtoff behandelt, welcher Schwefelkadmium mit gelber Farbe niederſchlägt, während das Zink in der Auflöſung bleibt. Das Schwefelkadmium wird mit Waſſer ausgewaſchen, dann in concentrirter Salzſäure aufgelöſt, und die Solution mit kohlenſaurem Ammoniak präcipitirt. Sollte ſich etwas Zink- oder Kupferoxyd dabei befinden, ſo kann man es durch einen kleinen Überſchuß von Ammoniak leicht entfernen. Das

kohlenſaure Kadmium wird geglüht, mit Kienruß gemengt, und in einer Retorte bei angemeſſener Glühhitze der Reduction unterworfen. Wird eine ſchwefelſaure Auflöſung des kadmiumhaltigen Zinks mit metalliſchem Zink gekocht, ſo ſchlägt ſich das Kadmium als graue Flocken nieder.

Eigenſchaften. Das Kadmium iſt an Farbe, Glanz und Geſchmeidigkeit dem Zinne täuſchend ähnlich; auch hat es wie dieſes ein dichtes Gefüge, einen hackigen Bruch, und die Eigenſchaft beim Biegen zu knirſchen; endlich iſt es wie das Zinn an der Luft und im Waſſer ſehr beſtändig, und vor dem Glühen leicht ſchmelzbar. Es unterſcheidet ſich aber durch leichtere Kryſtalliſirbarkeit, indem es bei langſamem Erkalten und Weggießen des noch flüſſigen Antheils in Oktaedern erhalten werden kann, während das Zinn nur ſchwierig und zwar in Prismen kryſtalliſirt; auch iſt es ſchwerer, denn das ſpec. Gewicht des Kadmiums beträgt 8,604 bis 8,677 während das des Zinns nicht viel über 7,290 geht. Am auffallendſten aber unterſcheidet ſich das Kadmium durch ſeine chemiſchen Eigenſchaften.

Es iſt nämlich flüchtig, und zwar noch flüchtiger als Zink; und beim Schmelzen an der Luft leicht brennbar, indem es ſich in braungelbes Oxyd verwandelt; eine andere Oxydationsſtufe des Kadmiums iſt nicht bekannt.

Durch Einwirkung der Säuren wird es faſt eben ſo leicht oxydirt und aufgelöſt wie das Zink; und durch ätzende Alkalien ſchlägt ſich das Kadmiumoxyd aus ſeinen Salzen als weißes Hydrat nieder, welches in mäßiger Glühhitze ſein Waſſer ſehr leicht verliert und dann als braungelbes oder gelblichbraunes Oxyd erſcheint, welches bei ſtärkerem Glühen keine Veränderung erleidet und aus

		nach Stromeyer	John
1 Äq.	Kd = 696,767	87,45	90
1 ͡	O = 100,000	12,55	10
	796,767	100,00	100

beſteht.

Mit Säuren bildet das Kadmium ähnliche ungefärbte und leicht kryſtalliſirbare Salze wie das Zink, welche ſich aber ſehr leicht dadurch unterſcheiden laſſen, daß ſie vom Schwefelwaſſerſtoff mit citronengelber Farbe, faſt wie das Arſenik gefällt werden.

Das ſchwefelſaure Kadmium kryſtalliſirt in anſehnlichen rechtwinklichen Prismen, die dem ſchwefelſauren Zinke ſehr ähnlich ſind, auch vom Waſſer leicht aufgelöſt werden, und an der Luft verwittern. In gelinder Hitze bleibt es unveränderlich, bei ſtärkerer Glühhitze verliert es aber einen Theil der Säure und verwandelt ſich in ein baſiſches Sulfat, welches ſich im Waſſer nur ſchwierig auflöſt, und daraus in Schuppen anſchießt.

Das einfache Sulfat beſteht aus 45,956 Procent $\dot{\mathrm{Kd}}$ 28,523 $\dddot{\mathrm{S}}$ und 25,521 $\dot{\mathrm{H}}$ (Stromeyer).

Das ſalpeterſaure Kadmium kryſtalliſirt in ſtrahlig zuſammengefügten Nadeln, iſt an der Luft zerfließlich u. enthält nach Stromeyer 42,15 Proc. $\dot{\mathrm{Kd}}$ + 35,78 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ + 22,07 $\dot{\mathrm{H}}$

Das eſſigſaure Kadmium kryſtalliſirt ebenfalls in ſternförmig zuſammengefügten Nadeln, die jedoch luftbeſtändig ſind.

Das weinſteinſaure und citronenſaure Kadmium ſind in Waſſer ſchwer auflöslich.

Zu den in Waſſer unauflöslichen Kadmiumſalzen gehören folgende:

Das kohlenſaure Kadmium; ein weißes Pulver, welches beim Glühen ſeine Säure leicht fahren läßt, und gelbbraun wird; es beſteht nach Stromeyer aus 74,547 Kd + 25,453 $\ddot{C}$.

Das oxalſaure Kadmium iſt auch in überſchüſſiger Oxalſäure unauflöslich.

Das phosphorſaure Kadmium iſt zu einem durchſichtigen Glaſe ſchmelzbar, und enthält 69,284 Kd + 30,716 $\underline{\ddot{P}}$ (Stromeyer).

Das boraxſaure, kieſelſaure und molybdänſaure Kadmium ſind ebenfalls weiß und unauflöslich.

Mit Chlor, Brom, Jod und Fluor bildet das Kadmium ähnliche Salze wie das Zink. Das Kadmiumchlorid iſt indeſſen ziemlich leicht kryſtalliſirbar in rechtwinklich-vierſeitigen Priſmen; und enthält nach Stromeyer 61,3877 Kd + 38,6123 Cl. Das Kadmiumjodid kryſtalliſirt in großen, farbloſen ſechsſeitigen Tafeln, welche luftbeſtändig, in Waſſer wie in Alkohol auflöslich ſind und nach Stromeyer aus 30,541 Kd + 69,459 J beſtehen.

Mit Schwefel verbindet ſich das Kadmium ſowohl auf trocknem als naſſem Wege ſehr leicht. Das aus einem Kadmiumſalze mittelſt Schwefelwaſſerſtoff niedergeſchlagene Schwefelkadmium beſitzt eine citronengelbe ins Pomeranzengelbe fallende Farbe, wird beim Erhitzen bräunlich, dann karmoiſinroth, und ſchmilzt erſt bei anfangender Weißglühhitze. Es beſteht aus 78,02 Kd + 21,98 S (Stromeyer). Von der Salzſäure wird es unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoff aufgelöſt.

Mit Phosphor bildet das Kadmium eine graue, ſchwach metalliſch glänzende, ſpröde und ſehr ſtrengflüſſige Verbindung.

Mit Metallen giebt es gröſstentheils ſpröde Legirungen woraus ſich, wenn das andere Metall fix iſt, das Kadmium in der Weiſsglühhitze verflüchtigen läſst. Während alſo z. B. das Kupfer mit Zink ſo wie mit Zinn gelbe und dehnbare Metallgemiſche bildet, wird es durchs Zuſammenſchmelzen mit Kadmium weiſs und ſpröde.

§. 283.

Zinn, Stannum, Jupiter (Sn = 735,294).

Geſchichte und Vorkommen. Schon die älteſten Völker haben das Zinn gekannt, und es vorzüglich gebraucht um dem Kupfer mehr Härte und Klang zu geben, denn das Erz (Aes), deſſen ſich die alten Griechen, Römer, Juden und andere Völker zu ihren Waffen und Geräthſchaften bedienten, war ſtets eine Legirung aus Kupfer und Zinn. In der neueſten Zeit ſind die chemiſchen Eigenſchaften dieſes Metalls vorzüglich von Prouſt und Berzelius aufgeklärt worden. Das Vorkommen des Zinns im Mineralreiche iſt ziemlich beſchränkt; es findet ſich nämlich hauptſächlich nur als Oxyd (Zinnſtein, Zinnerz) an wenigen Punkten der Erde (in Oſtindien, England, Spanien, Frankreich, Böhmen, Sachſen, Schleſien, Schweden und Siberien), und ſehr ſelten im geſchwefelten Zuſtande mit Kupfer und Eiſen verbunden als Zinnkies (in England).

Darſtellung. Das Ausſchmelzen des Zinns aus dem gepochten, gewaſchenen und geröſteten Zinnſteine geſchieht zwiſchen Kohlen in Schachtöfen, auch in Flammenöfen. Da aber das käufliche Zinn ſtets kleine Antheile von fremden Metallen enthält, nämlich das oſtindiſche, welches das beſte iſt, ungefähr 1 Proc. Fe, Cu und Bi, das Spaniſche und Engliſche Blockzinn, ſo wie auch das Deutſche und Böhmiſche Zinn, bisweilen 6 bis 10 Proc. Fe, Pb, As, Cu, Sb, Zn u. ſ. w., ſo muſs es zum chemiſchen Gebrauche ge-

reiniget werden. Dieß geſchieht am beſten durch Oxydation mittelſt Salpeterſäure, welche das Zinn in ein weißes unauflösliches Oxyd verwandelt, während die übrigen Metalle in der ſalpeterſauren Auflöſung bleiben. Das Zinnoxyd wird hierauf mit Salzſäure und Waſſer ausgewaſchen, getrocknet, und in einem verſchloſſenen Kohlentiegel bei anfangender Weißglühhitze der Reduction unterworfen.

Eigenſchaften. Das reine Zinn iſt beinahe ſilberweiß, etwas ins Bläuliche fallend, ſehr ſtark glänzend, im Gefüge dicht, im Bruche faßrig, ſehr weich und geſchmeidig, beim Biegen knirſcht es, was vom Zerreißen des Zuſammenhangs zwiſchen den kleinſten Theilen herzurühren ſcheint. Es läßt ſich ſehr ſchwierig kryſtalliniſch, wo es geſchobene Prismen darſtellt, erhalten; das ſpec. Gewicht iſt 7,291 im gehämmerten oder gewalzten Zuſtande aber 7,299 (Briſſon). Beim Biegen und Reiben zwiſchen den Fingern entwickelt das Zinn einen eigenen widerlichen Geruch. Es ſchmilzt ſehr leicht ſchon vor dem Glühen (bei etwa 228° nach (Chrighton), und kömmt bei ſtarker Weißglühhitze in kochende Bewegung, indem es ſich langſam verflüchtiget. Die in dem käuflichen Zinne enthaltenen fremden Metalle, vorzüglich Blei, Wismuth und Kupfer ertheilen ihm eine bläuliche Farbe und ein größeres ſpec. Gewicht (von 7,560 bis 7,600).

An der Luft und im Waſſer, auch in neutralen ſalzigen und öligen Flüſſigkeiten erleidet das Zinn wenig Veränderung, daher ſeine Anwendung zum Küchen- und Tiſchgebrauche und zum Verzinnen des Eiſens und Kupfers; allein durch Säuren, und ſelbſt im ſehr verdünnten und ſchwachen Zuſtande, z. B. durch ſäuerliche Pflanzenſäfte wird es ziemlich leicht oxydirt und aufgelöſt. Auch oxydirt es ſich unter Entwicklung von Waſſerſtoffgas, wenn es im glühenden Zuſtande der Einwirkung von Waſſerdampf

ausgeſetzt wird. Schmilzt man das Zinn beim Zutritte der Luft, ſo überzieht es ſich mit einem aſchgrauen Häutchen (Zinnaſche), welches nach dem Abkühlen mit Regenbogenfarben ſpielt; wird dieſes Häutchen vom ſchmelzenden Zinne ſtets entfernt, ſo läßt ſich nach und nach ſämmtliches Metall in Zinnaſche verwandeln. Wird dieſe Zinnaſche beim Zutritt der Luft ſtark geglüht, oder erhitzt man das ſchmelzende Zinn ſogleich zum Weißglühen, ſo verbrennt es wie Antimon, und verwandelt ſich in ein weißes Pulver (Zinnweiß). Wir unterſcheiden alſo zwei Oxydationsſtufen, nämlich

a) Zinnoxydul (Zinnaſche) und

b) Zinnoxyd (Zinnweiß).

I. Zinnoxydul; es läßt ſich am beſten aus dem Zinnchlorür (indem man Zinn in ſtarker Salzſäure bis zur Sättigung auflöſt), auf folgende Weiſe darſtellen: Die Zinnſolution wird mit kohlenſaurem Kali präcipitirt, der Niederſchlag mit lauwarmem Waſſer wohl ausgewaſchen, dann ausgepreßt, und bei mäßiger Wärme wohl getrocknet. Dieſes weiße Zinnoxydulhydrat wird in einer Retorte, welche mit Waſſerſtoffgas oder kohlenſaurem Gas angefüllt und mit einer gutpaſſenden Vorlage verſehen iſt, ausgeglüht um das Waſſer zu entfernen, und den Sauerſtoff der Luft abzuhalten. Übrigens kann man das Zinnoxydulhydrat aus dem Chlorür auch mittelſt ätzendem Ammoniak im Überſchuſſe fällen und hierauf, wie bereits bemerkt, entwäſſern. Das reine Zinnoxydul erſcheint als graues Pulver von 6.666 ſpec. Gewicht und beſteht aus

		nach Berzelius	J. Davy	Gay-Luſſac
1 Äq. Sn	= 735,294	88,028	88,01	88,1
1 „ O	= 100,000	11,972	11,99	11,9
	835,294	100,000	100,00	100,0

Mit Säuren bildet das Zinnoxydul ungefärbte oder weiße Salze, welche großentheils in Waſſer auflöslich ſind, und einen ſehr unangenehmen metalliſchen Geſchmack beſitzen. Am beſten laſſen ſie ſich durch Behandlung des metalliſchen Zinns mit verdünnten Säuren darſtellen. Durch Zink wird das Zinn daraus theils metalliſch und theils oxydirt niedergeſchlagen. Die ätzenden Alkalien fällen weißes Zinnoxydulhydrat, welches in einem Überſchuſſe des Fällungsmittels auflöslich iſt. Schwefelwaſſerſtoff giebt damit einen kaffebraunen Präcipitat (Zinnſulfür), eiſenblauſaures Kali fällt weißes Zinneiſenkyanid. Ausgezeichnet iſt bei den Zinnoxydulſalzen eine große Affinität zum Sauerſtoff, daher ziehen ſie denſelben nicht nur aus der Luft, ſondern auch aus verſchiedenen andern oxydirten Körpern begierig an um ſich in Zinnoxydſalze zu verwandeln; ſo z. B. werden davon Queckſilber, Kupfer und ſogar das Eiſen aus ihren Oxydſalzen in Oxydulſalze verwandelt, Molybdänſäure in Molybdänoxyd, Chromſäure in Chromoxydul, Silber wird aus ſeinen Salzen ſchwarz und das Gold als Purpur niedergeſchlagen.

Zu den in **Waſſer auflöslichen Zinnoxydulſalzen** gehören folgende:

Schwefelſaures Zinnoxydul wird erhalten, wenn man Zinn in conc. oder wenig verdünnter Schwefelſäure auflöſt. Die Salzmaſſe löſt ſich in kochendem Waſſer und kryſtalliſirt beim Abkühlen nadelförmig. In der Glühhitze zerſetzt ſich dieſes Salz, und verwandelt ſich in Zinnoxyd. Im waſſerfreien Zuſtande erhält man das ſchwefelſaure Zinnoxydul, wenn Zinnſulfür mit rothem Queckſilberoxyd der Deſtillation unterworfen wird (Berzelius).

Schwefelichtſaures Zinnoxydul; wenn Zinn mit wäſſeriger ſchwefelichter Säure behandelt wird, ſo gibt ein Theil der Säure ihren Sauerſtoff an Zinn ab, wel-

ches ſich in dem unzerſetzten Antheile der ſchwefelichten Säure auflöſt, während ſich ein anderer Theil des Zinns mit dem reducirten Schwefel vereiniget, und ſo entſteht auflösliches ſchwefelichtſaures und hypoſchwefelichtſaures Zinnoxydul, und Zinnſulfür, welches mit ſchwarzer Farbe im Rückſtande bleibt.

Salpeterſaures Zinnoxydul; dieſes Salz konnte bisher nur als verdünnte wäſſerige Solution erhalten werden, und iſt überhaupt ſehr ſchwierig rein darzuſtellen, wenn man Zinn oder Zinnoxydulhydrat in der Kälte mit verdünnter Salpeterſäure behandelt. Iſt die Säure nicht hinreichend verdünnt, oder wirkt zugleich Wärme ein, ſo bildet ſich ſogleich Zinnoxyd, oder vielleicht ein baſiſches Nitrat deſſelben, welches ſich als gelatinöſe Maſſe ausſcheidet. Daſſelbe iſt der Fall, wenn atmoſphäriſche Luft oder andere oxydirende Subſtanzen auf das ſalpeterſaure Zinnoxydul einwirken.

Eſſigſaures Zinnoxydul bildet ſich, wenn Eſſigſäure mit metalliſchem Zinn in Berührung ſteht, oder wenn Zinnoxydulhydrat in Eſſigſäure aufgelöſt wird. Es kann zur Kryſtalliſation gebracht werden, wenn man die eſſigſaure Zinnſolution zur Syrupsconſiſtenz abdampft, und mit Alkohol übergießt.

Ameiſenſaures, weinſteinſaures, citronenſaures, äpfelſaures, bernſteinſaures Zinnoxydul gehören ebenfalls zu den auflöslichen Zinnſalzen.

Die unauflöslichen Zinnoxydulſalze, namentlich oxalſaures, phosphorſaues, boraxſaures Zinnoxydul, erhält man auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft als weiße Niederſchläge. Kohlenſäure und Gallusſäure ſcheinen zum Zinnoxydul keine Affinität zu haben.

In Ammoniakliquor ſo wie auch in ätzender Kali- und Natronlauge iſt das Zinnoxydul auflöslich.

II. Zinnoxyd (Zinnweiß, Zinnſäure); dieſes bildet ſich ungemein leicht theils beim Glühen des ſchmelzenden Zinns unter Zutritt der Luft, und theils durch Einfluß der Luft und des Waſſers, ſo wie auch anderer oxydirender Subſtanzen auf das Oxydul oder deſſen Salze. Natürlich (als Zinnſtein) kömmt es in anſehnlichen quadratiſchen vierflächig zugeſpitzten Prismen mit verſchiedenen Abänderungsflächen und häufig als Zwillingskryſtalle bald durchſcheinend grau und gelb, und bald dunkelbraun mit Eiſenoxyd verbunden kryſtalliſirt vor.

Es hat ein ſpecifiſches Gewicht von 6,920 bis 7,100. Künſtlich läßt ſich das Zinnoxyd am beſten darſtellen, wenn man reines Zinn mit einer angemeſſenen Menge Salpeterſäure erwärmt, wobei ſich letztere raſch zerſetzt; das dadurch erzeugte Oxyd wird mit warmem Waſſer ausgewaſchen und getrocknet. Es iſt weiß, röthet das Lakmus, und enthält 11 Procent Waſſer. Durchs Ausglühen wird es ſtrohgelb; es iſt unauflöslich in Salpeterſäure und Schwefelſäure, wird auch von der Salzſäure beinahe gar nicht angegriffen, und hat ein ſpecifiſches Gewicht von 6,640. Reines Zinnoxyd erhält man auch, wenn rauchendes Zinnchlorid mit Waſſer verdünnt und mit ätzendem Kali oder Ammoniak zerſetzt wird. Es entſteht ein gelatinöſer Niederſchlag, welcher nach dem Auswaſchen und Trocknen ebenfalls ein weißes Hydrat darſtellt und durchs Ausglühen gelb und unauflöslich wird. Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte Zinnoxyd unterſcheidet ſich auf eine merkwürdige Weiſe dadurch, daß es als feuchtes Hydrat in Schwefelſäure und Salzſäure leicht auflöslich iſt, und ſelbſt von Salpeterſäure etwas aufgelöſt wird. Übrigens giebt es noch verſchiedene andere Mittel Zinnoxyd zu erzeugen,

z. B. wenn man Zinnfeilſpäne oder ein feingeriebenes Zinnamalgam mit dem 3 bis 4fachen ſeines Gewichts rothen Queckſilberoxyds mengt und in einer Retorte erhitzt, wobei metalliſches Queckſilber in die Vorlage übergeht und weißes Zinnoxyd im Rückſtande bleibt. Das Zinnoxyd iſt übrigens ſehr feuerbeſtändig und ſchwerſchmelzbar, es giebt mit Borax und andern Glasflüſſen ein weißes Email.

Es beſteht aus

				nach Berzelius		Prouſt	J. Davy
1 Äq.	Sn	=	735,294	78,62		78,1 bis 78,4	78,34
2 „	O	=	200,000	21,38		21,9 — 21,6	21,66
			935,294	100,00		100,0 — 100,0	100,00

Zu Säuren hat das Zinnoxyd eine ſehr ſchwache und weit geringere Affinität als das Oxydul; ja einige Säuren, z. B. die Kohlenſäure ſcheinen ſich gar nicht damit verbinden zu können. Am bekannteſten ſind das ſchwefelſaure und das eſſigſaure Zinnoxyd, beide laſſen ſich durchs Auflöſen des aus dem Zinnchlorid dargeſtellten Oxydhydrats darſtellen, ſie ſind ungefärbt und in Waſſer auflöslich.

Weit größer und merkwürdiger iſt die Affinität des Zinnoxyds zu den Alkalien, zu welchen es ſich wie eine Metallſäure verhält. Sowohl die ätzenden als kohlenſauren Alkalien löſen das Zinnoxydhydrat, welches aus Zinnchlorid gefällt worden iſt, in reichlicher Menge zu einer klaren Flüſſigkeit. Auch erhält man ein zinnſaures Kali durchs Verpuffen des Zinns mit Salpeter. Wird eine wäſſerige Auflöſung deſſelben abgedampft, ſo kryſtalliſiren weiße Körner; Alkohol fällt aus der Auflöſung ein ſaures zinnſaures Kali. Baryt- Strontian- und Kalkwaſſer fällen, aus der Auflöſung des zinnſauren Kali Verbindungen dieſer alkaliſchen Erden mit Zinnoxyd (Berzelius).

Mit Chlor bildet das Zinn ebenfalls wie mit Sauerſtoff zwei feſte Verbindungsſtufen, nämlich

a) ein Chlorür und

b) ein Chlorid.

I. Zinnchlorür (Protochlorzinn, Zinnbutter, ſalzſaures Zinnoxydul, Zinnſalz), erhält man im waſſerfreien Zuſtande, wenn Zinn in hydrochlorſaurem Gaſe erhitzt wird, wobei der Waſſerſtoff der Säure gasförmig zurückbleibt; oder wenn man Zinnfeilſpäne mit Queckſilberchlorür (Calomel) in einer Retorte langſam erhitzt, bis bei der Rothglühhitze das Zinnchlorür überdeſtillirt. Es iſt nach dem Erkalten feſt, durchſcheinend, grau, von Fettglanz, völlig neutral, bei mäßigem Erhitzen zu einer dicklichen Flüſſigkeit ſchmelzbar, welche in der Glühhitze verdampft. Dieſes Zinnchlorür beſteht aus

		nach J. Davy
1 Äq. Sn	= 735,294	62,22
2 „ Cl	= 442,650	37,78
	1177,944	100,00

Mit Waſſer bildet das Zinnchlorür ein Hydrat, welches man am beſten durchs Auflöſen des Zinns in conc. Salzſäure bis zur Sättigung darſtellt. Beim Abdampfen und Abkühlen der Solution kryſtalliſirt dieß Hydrat in anſehnlichen, waſſerhellen Prismen, welche einen ſcharfen metalliſchen Geſchmack beſitzen, an der Luft Feuchtigkeit anziehen, und im Waſſer leicht auflöslich ſind. Wird dieſes Salz erhitzt, ſo verdampft der größte Theil des Waſſers, ein Theil deſſelben zerſetzt ſich aber und bildet Salzſäure nebſt Zinnoxyd. Eine ähnliche Zerſetzung erfolgt ſogar auch bei gewöhnlicher Temperatur durch längere Einwirkung der Luft. So wie das Zinnoxydul und die Salze deſſelben eine große Neigung beſitzen, Zinnoxyd zu bilden, eben ſo zieht das Zinnchlorür entweder noch mehr Chlor an,

um ſich in Chlorid zu verwandeln, oder es bemächtiget ſich, wo dieſes fehlt, gerne eines Antheils Sauerſtoff um Oxyd zu bilden; daher bewirkt das Zinnchlorürhydrat mit Chlor, und mit Sauerſtoff-Verbindungen ähnliche Erſcheinungen wie die Zinnoxydulſalze; ſo z. B. ſchlägt es aus Goldchlorid Goldpurpur, aus Silberſalzen metalliſches Silber, aus ſchwefelichter Säure Schwefel nieder, ſo verwandelt es durch Waſſerzerlegung Chlor in Hydrochlorſäure, Salpeterſäure in oxydirtes Stickgas, Wolframſäure und Molybdänſäure in blaue Oxyde, Chromſäure in grünes Oxydul, Manganſäure und Manganoxyd in Manganoxydul, Arſenikſäure in arſenichte Säure, Antimonſäure in metalliſches Antimon, Queckſilberoxyd in metalliſches Queckſilber, die Oxydſalze des Eiſens, Kupfers und Queckſilbers in Oxydulſalze u. ſ. w.

Das Zinnchlorür verhält ſich übrigens wie eine ſchwache Säure; es verbindet ſich gerne mit den Chlorüren und Chloriden der elektropoſitiven Elemente, welche ſich zu Zinnchlorür wie Salzbaſen zu einer Säure verhalten. Ganz beſonders bekannt und in der Färberei gebräuchlich iſt der Zinnſalmiak, oder eine Verbindung des Zinnchlorürs mit Ammoniumchlorid; es kryſtalliſirt in großen gelblichweißen luftbeſtändigen Prismen, und wird entweder durchs Abdampfen einer Miſchung von Zinnchlorür und Salmiak bis zur Kryſtalliſation, oder durch Sättigung einer ſauren Zinnchlorür-Solution mit Ammoniak erhalten. Auf ähnliche Weiſe laſſen ſich auch Verbindungen des Zinnchlorürs mit Kalichlorid, mit Natriumchlorid u. ſ. w. erhalten.

II. Zinnchlorid (Libavs rauchender Geiſt, Spiritus fumans Libavii, ſalzſaures Zinnoxyd) bildet ſich im waſſerfreien Zuſtande, wenn Zinnchlorür mit Chlorgas behandelt wird, oder wenn man Zinnfolie (Staniol) in Chlor-

gas verbrennt, oder wenn man nach der alten Libaviſchen jedoch ſpäter vereinfachten Methode Zinn oder Zinnamalgam mit ätzendem Queckſilberſublimat mengt und der Deſtillation unterwirft. Am beſten iſt es, man nimmt auf 1 Theil Zinn, welches ehevor granulirt, gefeilt oder mit Queckſilber amalgamirt wird, 4 Theile Queckſilberchlorid (ätz. Queckſilberſublimat), mengt beides gut untereinander, und unterwirft es aus einer Retorte der Deſtillation. Man erhält das Zinnchlorid als eine farbloſe, an der Luft rauchende, auch bei ſtarker Kälte nicht leicht feſtwerdende Flüſſigkeit, welche ſehr flüchtig und ätzend iſt, und aus

				nach J. Davy
1 Äq.	Sn	=	735,294	42,1
4 „	Cl	=	885,300	57,9
			1620,594	100,0

beſteht.

Mit Waſſer bildet dieſes Zinnchlorid ein feſtes kryſtalliniſches Hydrat, welches man erhält, wenn es mit 1/3 ſeines Gewichts Waſſer vermiſcht wird, oder wenn man das waſſerfreie Chlorid der Luft ausſetzt, woraus es begierig Waſſer anzieht, oder wenn man Zinn mit Hülfe der Wärme in Königswaſſer auflöſt und die Flüſſigkeit abdampft. Dieſes kryſtalliniſche Zinnchloridhydrat ſchmilzt in der Wärme wie Eis, und wird vom Waſſer leicht aufgelöſt. Vom Alkohol wird das waſſerfreie Zintchlorid unter Wärme-Entwicklung zerſetzt, indem Chloräther und baſiſches Zinnchlorür gebildet werden. Phosphor und Schwefel werden von dem waſſerfreien Zinnchlorid zu einer öligen Flüſſigkeit aufgelöſt.

So wie das Zinnoxyd, eben ſo verhält ſich das Zinnchlorid wie eine Säure, indem es ſich ſehr gerne mit Salzbaſen, und vorzugsweiſe mit den Chlorüren und Chloriden der elektropoſitiven Metalloide und Metalle verbindet; ſo

z. B. abſorbirt das Zinnchlorid Ammoniakgas in bedeutender Menge unter Wärme-Entwicklung, und verwandelt ſich damit in ein feſtes ſchmutzigweißes Salz, welches ſich unverändert ſublimiren läßt, und im Waſſer auflöslich iſt. Ähnliche Salze erhält man durch Verbindung des Zinnchlorids mit Salmiak, mit Kaliumchlorid, Natriumchlorid, u. ſ. w.

Mit Brom, Jod und Fluor bildet das Zinn gleichfalls zwei feſte Verbindungsſtufen ganz nach Analogie des Zinnchlorürs und Chlorids.

Mit Schwefel geht das Zinn ebenfalls zwei Verbindungen ein, und erzeugt damit

a) ein graues Sulfür, und

b) ein goldgelbes Sulfurid.

I. Zinnſulfür (einfaches Schwefelzinn, Protoſchwefelzinn); auf trocknem Wege wird es erhalten, wenn man 1 Äq. Zinn ſchmilzt und ſtark erhitzt, und hierauf mit 1 Äq. Schwefel mengt. Enthält die Maſſe einen Überſchuß an Zinn, ſo muß man ſie zu Pulver zerreiben und noch mit etwas Schwefel bei abgehaltener Luft erhitzen. Dieſes auf trocknem Wege erzeugte Zinnſulfür iſt bleigrau, metalliſch glänzend von ſtrahligkryſtalliniſchem Gefüge, ſpröde und ſchwerer ſchmelzbar als Zinn. Auf naſſem Wege erhält man als einen flohbraunen, beim Trocknen ſchwarz werdenden Niederſchlag, wenn man Zinnchlorür, oder ein Zinnoxydulſalz mit Schwefelwaſſerſtoff oder mit einem einfachen Schwefelmetalloide zerſetzt. Das Zinnſulfür beſteht aus

1 Äq.	Sn	= 735,294
1 „	S	= 201,165
		936,459

Durch Salzſäure wird es unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoff in Zinnchlorür verwandelt.

II. Zinnſulfurid (Doppelſchwefelzinn, Deutoſchwefelzinn, Muſivgold, Aurum musivum, Aurum mosaicum). Mit dieſer Schwefelungsſtufe haben ſich die alten Chemiker ſeit Kunkels Zeiten ſehr viel beſchäftiget, daher kennen wir gegenwärtig mehrere Methoden das Muſivgold darzuſtellen. Die gewöhnliche Vorſchrift iſt folgende: 12 Theile reines Zinn werden mit 6 Theilen Queckſilber amalgamirt und in einem ſteinernen Mörſer mit 7 Theilen Schwefelblumen und 6 Theilen Salmiak zuſammen gerieben. Dieſes Pulver erhitzt man in einem gläſernen Kolben im Sandbade langſam, bis keine weißen Dämpfe mehr aufſteigen; hierauf wird die Hitze zum dunklen Rothglühen, aber auch nicht weiter, verſtärkt, wobei Schwefelqueckſilber und Zinnchlorür ſublimirt werden. Das Muſivgold bleibt auf dem Boden des Kolbens als metalliſch glänzende goldgelbe fettig anzufühlende Schuppen zurück. Das Queckſilber dient bei dieſer Operation um das Zinn leichtflüſſig zu machen, und ſeine Verbindung mit Schwefel zu begünſtigen; der Salmiak aber verhindert eine zu ſtarke Erhitzung, welche einen Theil des Schwefels verflüchtigen würde; ſo lange nämlich Salmiak vorhanden iſt, bindet er einen großen Theil der Wärme um ſich in Dampfgeſtalt zu erheben.

Übrigens ſind Queckſilber und Salmiak nicht durchaus nothwendig, um Muſivgold zu erzeugen; wenn man z. B. Zinnſulfür mit Schwefel mengt und in einem Kolben erhitzt; oder wenn man 2 Theile Zinnoxydul mit 1 Thl Schwefel mengt, und auf gleiche Weiſe einer angemeſſenen Hitze ausſetzt; in letzterm Falle vereiniget ſich ein Theil des Schwefels mit dem Zinn zu Muſivgold, während der andere Theil als ſchwefelichte Säure fortzugehen ſcheint. Eben ſo erhält man Muſivgold aus einem Gemenge von gleichen Theilen Zinnchlorür und Schwefel, wobei in der Hitze ein Theil des Zinns mit dem Schwefel ſich vereini-

get, während der andere mit ſämmtlichem Chlor verbunden als Spiritus Libavii verraucht. Allein die Erfahrung hat gelehrt, daß ein Zuſatz von Salmiak ſehr dazu beiträgt das Gelingen des Prozeſſes zu begünſtigen. Nach Pelletier läßt ſich das Muſivgold aus gleichen Theilen Zinnfeilſpänen, Schwefel und Salmiak bereiten; nach Woulfe aus 4 Theilen Zinnfeilſpänen, 3 Theilen Schwefel und 2 Theilen Salmiak; nach Thénard aus 2 Theilen Zinn mit 2 Theilen Queckſilber amalgamirt, 1 1/2 Theilen Schwefel, und 1 Theil Salmiak. Auch erhält man es aus 8 Theilen Zinnoxyd, 7 Schwefel und 4 Salmiak; oder aus 10 Theilen Zinnſulfür, 5 Schwefel und 4 Salmiak; oder aus 5 Theilen Zinnſulfür und 8 Thln Queckſilberſublimat (Woulfe) u. ſ. w.

Auf naſſem Wege bildet ſich Zinnſulfurid, wenn man in eine Auflöſung von Zinnchlorid oder von einem Zinnoxydſalze ſo lange Schwefelwaſſerſtoff gasförmig gehen läßt, bis alles Zinn niedergeſchlagen iſt; oder wenn man in einer Schwefelleber-Auflöſung Zinnoxydhydrat auflöſt, und hierauf das Alkali mit Salzſäure ſättiget. Man erhält einen hellgelben flockigen Niederſchlag, welcher beim Trocknen dunkler gelb wird, und ſich vom Muſivgolde durch einen geringen Waſſergehalt unterſcheidet. Das Zinnſulfurid beſteht aus

				nach Berzelius	J. Davy
1 Äq.	Sn	=	735,294	65	63,6
2 „	S	=	402,330	35	36,4
			1137,624	100	100,0

Dieſes Doppelſchwefelzinn, es mag auf trocknem oder naſſem Wege bereitet ſeyn, iſt in kochender ätzender Kalilauge auflöslich, wobei ſich ein Theil des Zinns auf Koſten des Kali oxydirt, während ſich das Kalium mit Schwefel verbindet. Auch in Schwefelleber-Solution iſt es auflöslich. Von Säuren wird es aber nicht aufgelöſt, nur vom Königswaſſer wird es in Schwefelſäure und Zinnchlorid verwandelt.

Erhitzt man das Muſivgold bis zum ſtarken Rothglühen, ſo ſublimirt ſich Schwefel und am Boden bleibt graues Zinnſulfür. Zwiſchen beiden befindet ſich, wenn die Hitze zur rechten Zeit unterbrochen wird, eine dunkelgraugelbe metalliſch glänzende Schichte eines Schwefelzinns, welches nach Berzelius auch aus dem Zinnſulfür erhalten werden kann, wenn man es als feines Pulver mit 1/3 ſeines Gewichts Schwefel mengt, und in einer Retorte erhitzt, bis bei dunklem Rothglühen kein Schwefel mehr verflüchtiget wird. Wahrſcheinlich iſt dieſes dunkelgraugelbe intermediäre Schwefelzinn, welches nach Berzelius aus 70,9 Proc. Zinn, und 29,1 Schwefel, mithin aus $Sn^2 S^3$ beſteht, nichts anders als eine Verbindung von 1 Äq. SnS + 1 Äq. SnS^2.

Mit Selen ſchmilzt das Zinn unter Feuer-Erſcheinung zu einem grauen metalliſch glänzenden Zinnſelenür. Die höhere Verbindungsſtufe, nämlich ein Zinnſelenid erhält man durch Fällung des Zinnchlorids mittelſt Hydroſelenſäure.

Mit Phosphor läßt ſich das Zinn wahrſcheinlich auch in zwei ſtöchiometriſchen Verhältniſſen verbinden, wovon jedoch gegenwärtig nur die eine Verbindung bekannt iſt.

Dieſes Zinnphosphür (Phosphorzinn) läßt ſich am beſten darſtellen, wenn man gleiche Theile Zinn und glaſige Phosphorſäure zuſammenſchmilzt, wobei einzelne Flämmchen aus der ſchmelzenden Maſſe emporbrechen. Nach dem Erkalten findet man das Zinnphosphür auf dem Boden des Tiegels (und bedeckt von phosphorſaurem Zinnoxydul) als ein ſilberweißes metalliſch glänzendes leichtſchmelzbares Korn von blätterigem Gefüge; es iſt ziemlich weich und läßt ſich mit dem Meſſer ſchneiden, etwas dehnbar, aber doch ſpröder als reines Zinn. Es beſteht aus

		nach Pelletier		Landgrebe
3 Äq. Sn =	2205,882	85 bis 86		86,2
2 ⸗ P =	392,310	15 — 14		13,8
	2598,192	100	100	100,0

Zu Kohlenſtoff und Kohlenſtickſtoff (Kyan) ſcheint das Zinn wenig Affinität zu beſitzen.

Mit Metallen läßt ſich das Zinn leicht zuſammenſchmelzen, und es bildet einige ſehr brauchbare und bekannte Legirungen. Arſenik macht das Zinn weißer, härter, klingender, ſchwerer ſchmelzbar, aber auch ſpröder. Ein Gemiſch von 15 Theilen Zinn und einem Theil Arſenik kryſtalliſirt in breiten Blättern wie Wismuth. Beim Schmelzen an offner Luft verflüchtiget ſich ein Theil des Arſeniks aus dieſer Legirung. Antimon giebt mit Zinn ebenfalls eine weiße harte klingende Verbindung. In England wird eine ſolche Legirung aus 100 Thln Zinn, 8 Antimon, 1 Wismuth und 4 Kupfer unter dem Namem Pewter für Trinkgeſchirre verarbeitet. Wenn 1 Theil Antimon mit 3 Theilen Zinn zuſammengeſchmolzen wird, ſo iſt die Legirung noch etwas dehnbar, und zugleich gewinnt das Zinn die Eigenſchaft den Säuren beſſer zu widerſtehen, als reines Zinn. Nimmt man auf 1 Thl. Antimon 10 Thle Zinn, ſo giebt es ein ſehr ſchönes weißes und dehnbares Metallgemiſch, woraus aber das Zinn durch kochende Salzſäure wieder aufgelöſt werden kann, indem das Antimon als ſchwarzes Pulver zurückbleibt, während bei einem größern Verhältniſſe von Antimon das Zinn ſo ſehr geſchützt wird, daß es unmöglich iſt, es in Salzſäure vollſtändig aufzulöſen. Das Tellur verhält ſich zum Zinn auf ähnliche Weiſe wie das Antimon. Wismuth benimmt dem Zinn ebenfalls an Dehnbarkeit; indeſſen iſt eine Legirung von 1 Thl Wismuth mit 30 bis 40 Zinn noch ziemlich ductil; allein eine Verbindung von 1 Theil Bi mit 1, 2, 3 bis 4

Theilen Sn iſt völlig ſpröde und pulveriſirbar. Zink in einem geringen Verhältniſſe dem Zinne beigeſetzt, giebt dieſem mehr Härte, benimmt ihm aber etwas an Dehnbarkeit. Die Legirung des Zinns mit Blei iſt ſehr bekannt, und wird allgemein verarbeitet, weil durch einen Bleizuſatz das Zinn ſchmelzbarer, härter und zäher wird, ohne an ſeiner ſchätzbaren Eigenſchaft, der Luft, dem Waſſer und andern neutralen Flüſſigkeiten zu widerſtehen, bedeutend zu verlieren; ja ſogar ſaure Flüſſigkeiten, z. B. Eſſig, Citronenſaft u. dgl. löſen aus einer ſolchen Legirung nur Zinn ohne Spur von Blei auf, dieß iſt durch viele und genaue Verſuche von Prouſt, Gummi u. A. auſſer allen Zweifel geſetzt *); daher iſt ein gewiſſer Bleizuſatz bei dem für Küchen- und Tiſchgeräthſchaften beſtimmten Zinne polizeilich geſtattet. Die Zinngießer müſſen zu Beſtättigung, daß ſie nicht mehr Blei zugeſetzt haben, als erlaubt iſt, ihren Arbeiten einen Stempel aufdrücken; dieſe geſetzlich erlaubte Bleilegirung heißt daher Probezinn. Das Blei ſollte darin höchſtens 1/6 betragen, und dieſe Legirung beſitzt ein ſpec. Gewicht von 7,921. Beträgt aber das Blei 1/5, ſo heißt die Legirung dreiſtempliges Zinn, und das ſpeciſiſche Gewicht deſſelben iſt 8,027; beträgt es nur 1/32 ſo heißt die Legirung vierſtempliges Zinn. — Zum Eiſen hat das Zinn ebenfalls eine bedeutende Affinität, daher läßt es ſich damit ſchon bei mäßiger Hitze oberflächlich zuſammenſchmelzen, wenn das Eiſen völlig blank und rein iſt; darauf beruht das Verzinnen deſſelben. Wird Eiſen mit Zinn in einem bedeckten Tiegel zuſammengeſchmolzen, ſo erhält man nach Bergmann zwei getrennte Schichten, wovon die eine auf 1 Theil Eiſen 21 Zinn enthält, etwas härter und

---

*) Ob aber das Zinn ſelbſt nicht durch einen Bleigehalt oxydirbarer und auflöslicher in Säuren wird, als es im reinen Zuſtande iſt, darüber ſind noch keine genauen Verſuche vorhanden.

dunkler als reines Zinn aber doch geſchmeidig iſt; die andere Schicht beſteht aus 12 Theilen Eiſen auf 1 Zinn und iſt wenig dehnbar, ſehr hart und ſtrengflüſſig.

Zum Kupfer hat das Zinn ebenfalls eine vorzügliche Affinität, daher das Verzinnen deſſelben, und die ſchätzbaren Legirungen, welche als Bronze, Glockenſpeis, Kanonengut, Chryſochalk bekannt ſind. Nickel giebt eine weiße harte aber auch ſpröde oder wenig dehnbare Zinnlegirung; Kobalt eine hellviolette etwas dehnbare Verbindung. Vom Queckſilber wird das Zinn ſchon in der Kälte aufgelöſt.

§. 284.

Blei, Plumbum, Saturnus (Pb = 1294,498).

Geſchichte und Vorkommen. Das Blei kommt ſehr häufig und meiſtens mit Schwefel verbunden, als Bleiglanz im Mineralreiche vor. Seltener iſt das Vorkommen deſſelben in andern Verbindungen, z. B. als mehrfach zuſammengeſetzte Sulfurete, Bleiſchweif, welcher nebſt Schwefelblei, Schwefelantimon enthält, Weißgültigerz, welches zugleich Silber enthält, Bleiſchimmer nebſt Bleiantimon und Schwefel zugleich Arſenik enthaltend, dann als Selenblei, Tellurblei (Nagyagererz), gediegen Blei, und Bleichlorid (Hornblei); ferner im oxydirten Zuſtande als natürliche Mennig, und endlich als verſchiedene Bleiſalze, z. B. als Carbonat, (Weißbleierz, Bleiſpath, Schwarzbleierz, Bleierde), als Sulfat (Bleivitriol, Bleiglas), Phosphat (Grün- und Braun-Bleierz, Traubenerz), Molybdat (Gelb-Bleierz), Wolframat, Arſeniat (Bleiblüthe, Flockenerz), Chromat (rother Bleiſpath). Da ſich das Blei aus ſeinen Erzen ungemein leicht metalliſch darſtellen läßt, ſo iſt es begreif-

lich, daß es ſchon den früheſten Völkern bekannt ſeyn mußte.

Darſtellung. Das Ausſchmelzen des Bleis aus dem Bleiglanze geſchieht ganz einfach, in einem Flammen= oder Reverberirofen mit niedrigem Gewölbe, oder auch in einer Art Schachtofen, wo der Schwefel bei ſehr mäßiger Hitze verbrennt, das Blei aber größtentheils der Oxydation entgeht und ſehr rein abfließt. Es kömmt unter dem Namen Jungfernblei im Handel vor. Häufig wird das Blei auch als Nebenprodukt bei dem Gewinnen des Silbers aus dem Weißgültigerz erhalten, wo es dann gewöhnlich ſilberhaltig iſt. Das aus Bleierzen gewonnene Blei kömmt überhaupt unter dem Namen Werkblei im Handel vor, zum Unterſchiede vom Friſchblei, welches durch Reduction der Bleiglätte erhalten wird. In dieſer Hinſicht iſt folgendes zu bemerken: wenn aus dem Fahlerze (welches 25 bis 30 Procent Kupfer, 15 bis 29 Procent Antimon oder Arſenik, 3 bis 13 Proc. Eiſen, 10 bis 25 Proc. Schwefel, 1 bis 13 Proc. Silber enthält), nach dem Röſten das Metall ausgeſchmolzen wird, ſo erhält man ein ſilberhaltiges ſehr unreines Kupfer. Wird es mit Blei zuſammengeſchmolzen, ſo bildet ſich eine ziemlich leichtſchmelzbare Verbindung dieſes Metalls mit Silber, welche bei einer Hitze abgeſchmolzen wird, wobei das Kupfer nicht im Fluß kömmt. Das auf dieſe Weiſe dargeſtellte ſilberhaltige Blei wird, wie jenes aus dem Weißgültigerze, auf einem mit ausgelaugter Aſche ausgeſchlagenen Herde, bei ſtarkem Luftzuge, geſchmolzen, wobei ſich das Blei oxydirt, und als Glätte in den Herd einzieht, während das Silber rein zurückbleibt. Das auf dieſe Weiſe als Nebenprodukt gewonnene Bleioxyd, welches unter dem Namen Silberglätte, oder wenn es wegen bis zur Mennig=Bildung fortgeſchrittener Oxydation eine röthliche Farbe beſitzt, als Goldglätte in den Handel gebracht wird, fällt in ſolcher

Menge ab, daß es zum Theil wieder zwiſchen Kohlen der Reduktion unterworfen werden muß, wo es dann Friſchblei heißt. Da das im Handel vorkommende Blei gewöhnlich mit Silber, Kupfer, Eiſen ꝛc. verunreiniget iſt, ſo muß man es zum chemiſchen Gebrauche aus dem ſchwefelſauren Bleioxyde, welches häufig als Nebenprodukt abfällt, und aus Färbereien und Kattundruckereien ſehr wohlfeil bezogen werden kann, mit ſchwarzem Fluſſe, oder mit einem Gemenge von 1/2 Theil Pottaſche und 1/8 Kohle auf 1 Theil Bleiſulfat, im Schmelztiegel reduciren, was ſehr leicht geſchieht. Statt Sulfat kann man auch eſſigſaures, kohlenſaures, oder ſalpeterſaures Bleioxyd, zur Reduction nehmen.

Eigenſchaften. Das Blei iſt bläulichgrau, ſtark glänzend, bei langſamem Erkalten in 4ſeitigen Pyramiden kryſtalliſirbar (Mongez), was jedoch nur ſelten gelingen mag, im Gefüge iſt es dicht, es hat ein ſpec. Gewicht von 11,352 bis 11,445 (Berzelius), es iſt ſehr weich und biegſam, ſo daß es ſich mit dem Meſſer ſchneiden läßt; auch iſt es ſehr dehnbar und kann in dünne Platten ausgewalzt werden, beſitzt aber wenig Zähigkeit, daher man es nicht gut zu Draht ziehen kann.

Es iſt beinahe eben ſo leicht ſchmelzbar wie Zinn und Wismuth, nämlich ſchon vor dem Glühen (bei 262° nach Biot), und verdampft in der Rothglühhitze; beim Weißglühen iſt die Verflüchtigung ſo ſtark, daß es ins Kochen kömmt.

An der Luft und in gewöhnlichem lufthaltigen Waſſer verliert das Blei ſehr bald ſeinen Metallglanz und bedeckt ſich mit einem ſehr feinen grauen Häutchen von Suboxyd, daher färbt es mit grauer Farbe ab; allein dieſe beginnende Oxydation geht unter den gewöhnlichen Einflüſſen von Luft und Waſſer nicht weiter, daher die Anwendbarkeit dieſes Metalles für Dachbedeckungen, für Waſſer-

behälter und Waſſerleitungsröhren ꝛc. Auch iſt das Blei ſelbſt in der Glühhitze nicht im Stande ſich durch Waſſerzerlegung zu oxydiren; ja ſelbſt von den Säuren, mit Ausnahme der Salpeterſäure, wird es wenig angegriffen, daher die Anwendung deſſelben zu Pfannen und Bleikammern in Schwefelſäure-Fabriken und in andern chemiſchen Anſtalten. In dieſer Hinſicht alſo, und durch die ungemein leichte Desoxydirbarkeit mittelſt Kohle und Waſſerſtoff nähert ſich das Blei ſehr den edlen Metallen; auf der andern Seite aber, und beſonders durch das Anlaufen an der Luft und durch das Verhalten im Feuer, charakteriſirt es ſich als ein unedles Metall. Wenn es nämlich beim Zutritt der Luft geſchmolzen wird, ſo bedeckt es ſich ſogleich mit einer ſtärkern Lage von Suboxyd, und wenn dieſe ſtets entfernt wird, ſo geht die Oxydation des Bleis ſehr raſch vor ſich, und es läßt ſich auf dieſe Weiſe in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge Blei in Suboxyd, welches Bleiaſche genannt wird, verwandeln. Erhitzt man aber das Metall bis zum Glühen und Dampfen, ſo verbrennt es mit weißem Lichte zu gelbem Oxyd, Bleigelb. Wird dieſes bei Zutritt der Luft noch längere Zeit mäßig erhitzt, ſo zieht es noch mehr Sauerſtoff an und verwandelt ſich in ein rothes Oxyd, Mennige; und wenn man dieſes mit verdünnter Salpeterſäure oder Eſſigſäure behandelt, ſo löſt ſich ein Theil Bleioxyd auf, und im Rückſtande bleibt ein braunes Hyperoxyd. Wir unterſcheiden alſo vier Oxydationsſtufen, nämlich

a) ein graues Suboxyd, welches vielleicht aus 2 Äq. Blei und 1 Äq. Sauerſtoff. ($\dot{\underline{Pb}}$?) beſteht;

b) ein gelbes Bleioxyd aus 1 Äq. Blei und 1 Äq. Sauerſtoff ($\dot{Pb}$), welches mit Säuren die oxydirten Bleiſalze bildet, und wovon im nächſten § ausführlicher gehandelt wird.

c) ein **rothes Oxyd** (**Mennig**, Minnimum, **Bleihyperoxydul**), aus 2 Äq. Blei und 3 Äq. Sauerſtoff ($\underline{\dddot{P}b}$); es wird in Fabriken bereitet, indem man fein geriebenes gelbes Bleioxyd in einem eigenen Ofen beim Durchzuge der Luft bis zum Rothglühen erhitzt, bis ſich die gelbe Farbe in ein lebhaftes Roth verwandelt hat, worauf man die Luftzüge verſchließt, und die **Mennige** langſam erkalten läßt. Es iſt leicht einzuſehen, daß dieſes Präparat nicht immer gleich an Farbe und Sauerſtoff-Gehalt ausfallen kann, und daß es um ſo heller und um ſo mehr ins Gelbe ausfällt, jemehr noch unverändertes gelbes Bleioxyd dabei iſt; daher auch der ungleiche Gehalt an Blei und Sauerſtoff in demſelben; ſo fanden z. B. **Richter** und **Wiegleb** in der Mennige 16,66 Proc. Sauerſtoff; **Thomſon** hingegen fand nur 12 und **Vauquelin** gar nur 9 Procent Sauerſtoff. Wenn wir dieſes rothe Oxyd mit **Berzelius** als ein $\underline{\dddot{P}b}$ annehmen, ſo muß es 90 Procent Blei und 10 Sauerſtoff enthalten, und eine ſchöne rothe, etwas ins Gelbe ſpielende Farbe beſitzen. Beim Glühen giebt es Sauerſtoffgas von ſich und hinterläßt gelbes Oxyd. Mit Säuren geht die Mennige keine Verbindung ein, ohne eine Zerſetzung zu erleiden, Salpeterſäure und andere ſchwächere Säuren löſen daraus gelbes Bleioxyd auf und hinterlaſſen braunes Hyperoxyd; ebenſo bildet die Hydrochlorſäure damit Bleichlorid und Bleihyperoxyd. Wir unterſcheiden daher endlich noch

d) ein **braunes Bleihyperoxyd** aus 1 Äq. Blei und 2 Äq. Sauerſtoff ($\ddot{P}b$) beſtehend; es läßt ſich am beſten, aus der Mennige abſcheiden, wenn man dieſelbe mit verdünnter Salpeterſäure wiederholt und ſo oft behandelt, bis ſich daraus kein gelbes Bleioxyd mehr auflöſt, oder wenn man die Mennige mit wäſſerigem Chlor behandelt, und hierauf aus dem Rückſtande das entſtandene Bleichlorid mit vielem Waſſer auszieht. Nach **Chevreul's**

Erfahrung bildet ſich auch Bleihyperoxyd, wenn man das gelbe Oxyd (Glätte) in einem Platintiegel erhitzt, indem in dieſem Falle ein Theil des Metalls ſeinen Sauerſtoff verliert und ſich mit Platin vereiniget. Aus allem, was wir über die Mennige und das braune Hyperoxyd wiſſen, iſt es mit vieler Wahrſcheinlichkeit einleuchtend, daß es auſſer dem Suboxyde nur zwei Hauptoxydationſtufen des Bleis giebt, nämlich das gelbe Bleioxyd ($\dot{Pb}$) und das braune Hyperoxyd ($\ddot{Pb}$); und daß die Mennige nichts anders iſt als eine Verbindung zwiſchen beiden. Longchamp hat durch Verſuche zu zeigen ſich bemüht, daß die Mennige aus 5 Äq. gelbem Bleioxyd und 1 Äq. braunem Hyperoxyde zuſammengeſetzt ſey, was nun freilich mit den von Berzelius angeſtellten Verſuchen und ſtöchiometriſchen Berechnungen nicht übereinſtimmt; nach dieſen müßte die Mennige aus 1 Äq. $\dot{Pb}$ und 1 Äq. $\ddot{Pb}$ beſtehen. Allein wenn man ſie mittelſt Salpeterſäure in Oxyd und Hyperoxyd zerlegt, ſo erhält man von letzterm immer bedeutend weniger, als nach der ſtöchiometriſchen Berechnung ſeyn ſollte. Das Bleihyperoxyd beſitzt übrigens eine dunkelbraune Farbe und beſteht nach Berzelius aus 86,62 Blei und 13,38 Sauerſtoff; nach Vauquelin aber aus 79 Metall und 21 Sauerſtoff. Es zerſetzt ſich ungemein leicht, und wirkt zugleich auf brennbare Körper oxydirend; ſchon die Sonnenſtrahlen entziehen ihm einen Antheil Sauerſtoff, und ertheilen ihm eine hellere Farbe. In der Glühhitze entwickelt ſich daraus Sauerſtoffgas und im Rückſtande bleibt gelbes Oxyd. Wird das braune Hyperoxyd mit Ammoniak behandelt, ſo entſteht Waſſer und ſalpeterſaures Bleioxyd, indem ſich der Sauerſtoff-Überſchuß des Hyperoxyds ſowohl mit dem Waſſerſtoffe als auch mit dem Stickſtoffe des Ammoniaks verbindet. Mit Schwefel, und noch mehr mit Phosphor bildet das Bleihyperoxyd ſehr leicht entzündliche und exploſive Gemenge. Die ſchwefelichte

Säure wird davon in ſchwefelſaures und die ſalpetrichte Säure in ſalpeterſaures Bleioxyd verwandelt. Verdünnte Salpeterſäure aber wirkt nicht auf das Hyperoxyd; wenn aber zugleich ein oxydirbarer Körper mit im Spiele iſt, ſo wird dieſer oxydirt, indem ſich ſalpeterſaures Bleioxyd bildet; daher kann man auch die Mennige vollkommen in Salpeterſäure auflöſen, ohne daß ſich braunes Hyperoxyd ausſcheidet, wenn man z. B. Zucker in die Säure legt. Salzſäure bildet mit dem Bleihyperoxyde Bleichlorid, Waſſer und Chlorgas. — Soviel von den Verbindungen des Bleies mit Sauerſtoff. —

Mit Chlor verbindet ſich das Blei nur langſam und ohne Feuererſcheinung, wenn man es in Chlorgas bringt; die Salzſäure wirkt bei abgehaltener Luft faſt gar nicht auf das metalliſche Blei; wenn man aber Bleioxyd oder ein auflösliches Bleiſalz mit Salzſäure oder mit einer auflöslichen Chlorverbindung behandelt, ſo entſteht ſogleich Bleichlorid (Chlorblei, ſalzſaures Bleioxyd, Magisterium Plumbi) in weißen ſeidenartig glänzenden Nadeln oder Blättchen, oder bei raſcher Bildung als kryſtalliniſches Pulver; es ſchmilzt ſchon unter der Glühhitze zu einer weißen durchſcheinenden hornähnlichen Maſſe, daher der Name Hornblei; und wenn es an der Luft bis zum Glühen erhitzt wird, ſo verflüchtiget es ſich als weißer Rauch, welcher die Löthrohrflamme blau färbt, und im Rückſtande bleibt eine Verbindung von Bleichlorid mit Bleioxyd; bei abgehaltener Luft ſoll es aber nach J. Davy ſelbſt bei heftiger Rothglühhitze nicht zu verflüchtigen ſeyn. Im Waſſer iſt das Bleichlorid ziemlich ſchwer auflöslich, indem es vom kochenden Waſſer wenigſtens 30 Theile und vom kalten noch mehr zur Auflöſung bedarf; von der Salzſäure aber, ſo wie auch von der Salpeterſäure und Eſſigſäure wird es weit leichter aufgelöſt. Das Bleichlorid beſteht aus

			nach J. Davy	Döbereiner
1 Äq.	Pb	= 1294,498	74,22	75,758
2 „	Cl	= 442,650	25,78	24,242
		1737,148	100,00	100,000

Das Bleichlorid kann ſich übrigens auch mit Bleioxyd zu einem Chlorbleioxyd in mehr als einem Verhältniſſe verbinden. Eine ſolche Verbindung kömmt bei Mendipp (in England) als weiße Kryſtalle vor. Das ſogenannte Caſſlergelb, auch das Patentgelb, iſt ebenfalls eine ſolche Verbindung des Bleioxyds mit Bleichlorid; es wird aus 10 Theilen Mennige oder 8 Theilen Bleiglätte und 1 Theil Salmiak durchs Zuſammenmengen und Schmelzen bereitet, indem ſich dabei Ammoniak verflüchtiget. Dieſes Chlorbleioxyd beſitzt einen kryſtalliniſchen Bruch, und eine ſchöne gelbe Farbe, welche beim Abreiben mit Öl noch ſchöner wird. Bei ſehr langſamem Erkalten kryſtalliſirt es in Würfeln. Auch durch Zerſetzung des Kochſalzes mit gepulverter Bleiglätte und einer angemeſſenen Menge Waſſer wird ein ähnliches Chlorbleioxyd nebſt ätzendem Natron erzeugt. Wird einfaches Bleichlorid mit einem wäſſerigen Alkali behandelt, ſo erhält man ein weißes aufgequollenes Pulver, welches entweder ebenfalls ein Chlorbleioxyd in Verbindung mit Waſſer oder ein baſiſches Chlorblei iſt. Auch einige oxydirte Bleiſalze laſſen ſich mit Bleichlorid verbinden, oder kommen damit verbunden natürlich vor; ſo z. B. findet ſich damit das phosphorſaure Bleioxyd verbunden als Mineral in ſechsſeitigen Prismen kryſtalliſirt. Digerirt man eine wäſſerige Auflöſung von Bleichlorid mit kohlenſaurem Bleioxyd, ſo verbinden ſich beide zu einem in Waſſer unauflöslichen leicht ſchmelzbaren Doppelſalze, welches ebenfalls gebildet vorkömmt.

Mit Brom läßt ſich das Blei auf eine ähnliche Weiſe wie mit Chlor verbinden; wenn man z. B. in ſalpeterſaures Bleioxyd Kaliumbromid tröpfelt, ſo entſteht ein

dem Bleichlorid täuſchend ähnlicher kryſtalliniſcher in der Glühhitze leichtſchmelzbarer Niederſchlag, welcher nach Löwig 59,20 Proc. Blei und 40,80 Brom enthält; auch iſt dieſes Bleibromid in Waſſer ſchwerauflöslich, beim Schmelzen an der Luft verdampfbar, und mit Bleioxyd zu einer ſchönen gelben Maſſe zuſammenſchmelzbar. Eine kryſtalliniſche Verbindung von Blei- und Kaliumbromid erhielt Löwig, als er zu einer möglichſt conc. Löſung von Kaliumbromid eine gleiche Menge gleichfalls conc. Löſung von ſalpeterſaurem Bleioxyd miſchte, die Flüſſigkeit filtrirte und zur Kryſtalliſation abdampfte. Die erhaltenen oktaedriſchen Kryſtalle enthielten 36,38 Pb + 12,90 Kl + 50,72 Br; oder 61,45 PbBr + 38,55 KlBr. Durch Behandlung mit vielem Waſſer werden dieſe Kryſtalle in leichtauflösliches Kaliumbromid und ſchwerauflösliches Bleibromid zerſetzt.

Mit Jod bildet das Blei auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft einen ſchönen citronengelben in Waſſer ſchwerauflöslichen in der Glühhitze ſchmelzbaren und verdampfbaren Niederſchlag, welcher von kochender verdünnter Eſſigſäure aufgelöſt wird; beim Erkalten dieſer Solution ſchießen glänzende goldgelbe Schuppen an. Auch in ätzender Kalilauge iſt das Bleijodid auflöslich. Eine kryſtalliniſche Verbindung von Blei- und Kaliumjodid erhält man aus einer concentrirten Auflöſung des Bleijodids in Kaliumjodid auf ähnliche Weiſe wie das Blei-Kaliumbromid; dieſe Verbindung wird ebenfalls von einer größern Menge Waſſer zerſetzt.

Mit Fluor kann man das Blei verbinden, wenn eſſigſaures Bleioxyd durch Flußſäure zerſetzt wird. Es entſteht ein weißer pulveriger Niederſchlag, welcher in mäßiger Hitze ſchmelzbar iſt, und dann zu einer gelben Maſſe erſtarrt. In Salpeterſäure auch in Salzſäure iſt das Bleifluorid auflöslich. Ein baſiſches Bleifluorid wird erhalten, wenn man das einfache Salz mit ätzendem Ammoniak be-

handelt, oder wenn man eine Fluorverbindung, z. B. Kaliumfluorid mit Bleioxyd zuſammenſchmilzt. Dieſes Salz iſt in Waſſer auflöslicher als das einfache Bleifluorid, und ſchmeckt zuſammenziehend (Berzelius). Eine Verbindung von Blei, Fluor und Chlor entſteht, wenn eine Auflöſung von Bleichlorid mit Natriumfluorid, oder wenn eſſigſaures Bleioxyd mit einem aufgelöſten Gemiſche von 2 Thln Natriumfluorid, und 3 Thln Kochſalz gefällt wird. Das entſtandene Doppelſalz iſt in geringer Menge im Waſſer löslich (Berzelius). Eine Verbindung von Bleifluor und Boron erhält man, wenn kohlenſaures Bleioxyd mit Hydrofluor-Boronſäure zerlegt wird, bis ſich ein Niederſchlag zu zeigen anfängt. Aus der filtrirten Flüſſigkeit zur Syrupsconſiſtenz abgedampft, kryſtalliſirt dieſes Doppelſalz in Prismen oder Tafeln. So hat Berzelius auch auflösliche Verbindungen von Blei mit Kieſelflußſäure und mit Titanflußſäure dargeſtellt.

Mit Schwefel verbunden, findet ſich das Blei im Mineralreiche als Bleiglanz (Galena) in bleigrauen ſtarkmetalliſch glänzenden Würfeln und in Abänderungen deſſelben mit ſehr deutlichen Blätterdurchgängen nach den Seitenflächen des Würfels kryſtalliſirt; dieſes Schwefelblei iſt ſpröde, leichtzerreiblich, von 7,585 ſpec. Gewicht, und weit ſchwerer ſchmelzbar, als das reine Blei. Künſtlich läßt ſich das Schwefelblei ebenfalls leicht darſtellen, und zwar entweder auf trocknem Wege durchs Vermiſchen des Schwefels mit ſchmelzendem Blei, auch durchs Erhitzen des Bleioxyds mit Schwefel, oder auf naſſem Wege durch Zerſetzung eines Bleiſalzes mit Schwefelwaſſerſtoff. Das auf trocknem Wege dargeſtellte Schwefelblei iſt ebenfalls grau und metalliſch glänzend wie das natürliche, das auf naſſem Wege bereitete hingegen erſcheint, als braunſchwarzes Pulver. In einem verſchloſſenen Gefäße bis zur anfangenden

Weiſsglühen erhitzt, ſchmilzt das Schwefelblei, und nimmt beim Erkalten kryſtalliniſches Gefüge an, bei ſtärkerer Hitze läſst es ſich verdampfen. Es beſteht aus

		nach Berzelius	Wenzel	J. Davy	Vauquelin
1 Äq. Pb =	1294,498	86,64	86,8	86,6	86,23
1 „ S =	201,165	13,36	13,2	13,4	13,77
	1495,663	100,00	100,0	100,0	100,00

An der Luft iſt das Schwefelblei bei gewöhnlicher Temperatur ſehr beſtändig, allein beim Erhitzen verliert es den gröſsten Theil ſeines Schwefels. Auch an Eiſen und Waſſerſtoff tritt es in der Glühhitze ſeinen Schwefel leicht ab. Werden Mennige und braunes Bleihyperoxyd der Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoffs ausgeſetzt, ſo entſtehen nach Berzelius Verbindungen von Blei mit mehr Schwefel. Wird eſſigſaures Bleioxyd mit Schwefelleber präcipitirt, ſo entſteht anfangs ein blutrother Niederſchlag, welcher ebenfalls eine höhere Schwefelungsſtufe des Bleis zu ſeyn ſcheint, aber ſehr bald ſchwarz wird. Gegen die elektronegativen Schwefelmetalle iſt das Schwefelblei elektropoſitiv; es bildet damit braune Niederſchläge, wenn man alkaliſche Auflöſungen von Schwefelarſenik, Schwefelmolybdän u. ſ. w. mit auflöslichen Bleiſalzen vermiſcht. Durchs Zuſammenſchmelzen des Schwefelbleis mit Bleioxyd erhält man eine durchſcheinende graue glaſige Maſſe (Döbereiner).

Mit Selen verbunden findet ſich das Blei ziemlich ſelten im Mineralreiche. Das Selenblei iſt ebenfalls grau und metalliſch glänzend, dem körnigen Bleiglanze ſehr ähnlich; es läſst ſich künſtlich auf analoge Weiſe bereiten, wie das Schwefelblei. Erhitzt man das Selenblei in einem verſchloſſenen Gefäſse, ſo verliert es ohne zu ſchmelzen etwas Selen, endlich erhebt es ſich als weiſser Dampf. An der Luft, vor dem Löthrohr geglüht, giebt das Selen-

blei ebenfalls etwas Selendampf von ſich, und verwandelt ſich in baſiſches ſelenichtſaures Bleioxyd. Das natürliche Selenblei enthält nach Heinrich Roſe 71,81 Proc. Pb und 27,59 Se.

Mit Phosphor läßt ſich das Blei verbinden, wenn man Phosphorwaſſerſtoffgas durch eine wäſſerige Bleiſalz-ſolution leitet, oder wenn man zerkleinertes Blei mit glaſiger Phosphorſäure zuſammen ſchmilzt, oder auch, wenn man mit ſchmelzendem Blei Phosphor zuſammenbringt. Das auf trocknem Wege dargeſtellte Phosphorblei enthält nach Landgrebe 3 Proc. Phosphor, es iſt bläulich weiß, weich, läßt ſich mit dem Meſſer ſchneiden, läuft an der Luft an, und wird in der Glühhitze zerſetzt, indem der Phosphor verdampft.

Die Verbindung des Bleis mit Kohlenſtoff iſt noch nicht genau unterſucht, man weiß nur ſoviel, daß die kohlenwaſſerſtoffſauren Bleiſalze, z. B. das Acetat, das Tartarat ꝛc. bei abgehaltener Luft geglüht, in eine kohlige Subſtanz verwandelt werden, welche ſich an der Luft leicht entzünden läßt, und mit Hinterlaſſung von Bleioxyd verbrennt. Nach John ſublimirt ſich Kohlenblei in ſchwarzen metalliſch glänzenden Flimmern, wenn man Blei mit Kohle glüht.

Mit Kohlenſtickſtoff (Kyan) verbunden, fällt das Blei als ein weißes in Waſſer unauflösliches Pulver nieder, wenn man Kaliumkyanid mit einem auflöslichen Bleiſalze zuſammen miſcht. Dieſes Bleikyanid, bei abgehaltener Luft geglüht, giebt Stickſtoffgas von ſich und verwandelt ſich in Kohlenblei, welches, wenn die Hitze nicht zu ſtark war, pyrophoriſch iſt. Auch das eiſenblauſaure Kali (Kalium-Eiſenkyanid) giebt mit den auflöslichen Bleiſalzen weiße Niederſchläge, welche ein Blei-Eiſenkyanid ſind.

Mit Metalloiden und Metallen verbindet ſich das Blei ſehr leicht, und einige dieſer Legirungen beſitzen viele Brauchbarkeit. Mit Kalium und Natrium ſchmilzt es zu bläulichen Verbindungen, welche je nach den quantitativen Verhältniſſen entweder dehnbar oder ſpröde ſind, und von Luft und Waſſer ſehr leicht zerſetzt werden. Wolfram mit 4 Theilen Blei zuſammengeſchmolzen, giebt eine ſchmutzigdunkelbraune wenig glänzende Legirung. Molybdän, in geringer Menge dem Blei zugeſetzt, macht es weißer; aber mit einem größern Verhältniſſe deſſelben verbunden iſt das Blei dunkel und ſpröde.

Mit Arſenik verbinden ſich 6 Theile Blei zu einer ſpröden leichtſchmelzbaren Legirung von blättrigem Gefüge. Zum Schrotgießen wird das Blei mit einem geringen Antheil Arſenick verſetzt, weil man gefunden hat, daß die Körner dadurch ſchöner rund ausfallen als mit reinem Blei. Mit Antimon, zu gleichen Theilen zuſammengeſchmolzen, wird das Blei ebenfalls ſpröde und blättrig; nimmt man aber auf 1 Theil Antimon 3 Theile Blei, ſo beſitzt die Legirung Dehnbarkeit und mehr Härte als das reine Blei; daher die Anwendung einer ſolchen Legirung zum Schriftgießen (S. 412). Mit Tellur bildet das Blei eine ähnliche Verbindung wie mit Antimon. Mit Eiſen läßt es ſich ſchwierig zuſammenſchmelzen; man erhält zwei übereinander gelagerte Legirungen, wovon die untere ſehr wenig Eiſen, und die obern hingegen wenig Blei enthält. Auf gleiche Weiſe verhält es ſich mit Kobalt. Mit Zink aber läßt es ſich ſehr gut verbinden, es gewinnt dadurch bedeutend an Härte. Eben ſo mit Wismuth; gleiche Theile beider Metalle geben eine ſpröde Verbindung von blättrigem Gefüge, an Farbe dem Wismuth ähnlich, und von 10,709 ſpec. Gewicht. Bei vorherrſchendem Blei aber gewinnt die Legirung an Dehnbarkeit. Daß das Zinn

durch einen Zuſatz von Blei zum Guß beſſer geeignet, härter und zäher wird, und verhältnißmäßig wenig an Schönheit und Brauchbarkeit verliert, wenn das Blei nicht über 1/5 ſteigt, iſt bereits bei den Zinnlegirungen bemerkt worden. Größere Verhältniſſe Blei werden dem Zinn zugeſetzt, wenn es für Spielſachen, für Orgelpfeifen u. ſ. w. verarbeitet wird. Gleiche Theile Blei und Zinn geben das Schnellloth, womit die Klempner das verzinnte Eiſenblech zuſammenlöthen. Wenn dieſe Legirung geſchmolzen und bis zum Glühen erhitzt wird, ſo entzündet ſie ſich von ſelbſt, und verbrennt zu einem weißen Oxyd, welches ſich zu Email ſchmelzen läßt. 1 Theil Blei mit 1 Theil Zinn und 2 Theilen Wismuth, oder 2 Theile Blei mit 1 Theil Zinn und 5 Theilen Wismuth, oder 5 Theile Blei mit 3 Theilen Zinn und 8 Theilen Wismuth zuſammengeſchmolzen, dieß giebt die leichtſchmelzbarſte Legirung, welche ſchon im kochenden Waſſer ſchmilzt, und unter dem Namen Roſe'ſches Metall bekannt iſt. Ein Zuſatz von 1/16 des Gewichts der Maſſe Queckſilber macht die Legirung noch leichtflüſſiger. Vom Queckſilber allein wird das Blei ſchon bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöſt (amalgamirt). Mit Kupfer, Silber, Gold läßt ſich das Blei ebenfalls zuſammenſchmelzen.

§. 285.

Bleioxyd, Bleigelb, Maſſicot, Glätte, (Pb = 1394,498).

Durch mäßiges und andauerndes Erhitzen des Metalls oder deſſen Suboxyds beim Zutritte der Luft wird zwar Maſſicot und Bleiglätte bereitet, allein es geht dabei ſehr leicht zum Theil in Mennige über und nimmt deßhalb eine röthliche Farbe an. Am beſten erhält man das Bleioxyd durch Zerſetzung der Bleiſalze; wenn man z. B. Blei in Salpeterſäure auflöſt und die Solution mit einem ätzen-

den oder kohlenſauren Alkali zerſetzt, ſo erhält man ein weißes Oxydhydrat oder Carbonat, welches bei mäßigem Erhitzen ſein Waſſer und ſeine Kohlenſäure fahren läßt, und in gelbes Oxyd verwandelt wird. Auch das kryſtalliſirte ſalpeterſaure Bleioxyd läßt bei mäßiger Glühhitze für ſich die Säure fahren und verwandelt ſich in gelbes Oxyd. Wenn Bleiplatten Eſſigdämpfen ausgeſetzt werden, ſo oxydirt ſich das Metall ebenfalls unter theilweiſer Zerſetzung der Eſſigſäure und es bildet ſich eine weiße ſchiefrige, zerreibliche Subſtanz (Schieferweiß, Bleiweiß, Cerussa), welche aus Bleioxyd, Kohlenſäure, Eſſigſäure und Waſſer beſteht, und bei mäßigem Erhitzen ebenfalls in gelbes Bleioxyd verwandeln wird. Wenn luft- und kohlenſäurehaltiges Waſſer (gemeines Brunnenwaſſer) auf metalliſches Blei einwirkt, ſo überzieht ſich dieſes ebenfalls mit einem weißen Pulver (kohlenſaurem Blei), welches beim Erhitzen reines Bleioxyd liefert *).

Das reine Bleioxyd erſcheint als hellgelbes Pulver, welches bei mäßigem Erhitzen bräunlichroth wird, zugleich mehr Sauerſtoff anzieht, und ſich in Mennige verwandelt. Erhitzt man es bis zum Rothglühen, ſo ſchmilzt es unvollkommen, und erſtarrt beim Erkalten zu einer ſchuppigen bisweilen glimmerählichen Maſſe von ſchwachem Demantglanze. Bei ſtärkerer Glühhitze kömmt es vollkommen in

*) Es iſt behauptet worden, daß ſich das Blei im Waſſer oxydire und auflöſe, dieſes konnte ich aber nicht finden; ich habe reines blankes Blei als feine Späne in deſtillirtes friſch ausgekochtes Waſſer gelegt, und in einer luftdicht verſchloſſenen Flaſche mehrere Wochen lang ſtehen gelaſſen; das Blei blieb unverändert, und durch Schwefelwaſſerſtoffgas konnte im Waſſer keine Spur Bleioxyd entdeckt werden. Als aber die Luft auf das Waſſer einwirkte, verlor das Blei ſogleich ſeinen Glanz, wurde grau, und endlich mit einer leichten Lage Carbonat bedeckt; aber im Waſſer konnte ich nichts davon aufgelöſt finden.

Fluß, und ſchmilzt zu einem durchſichtigen gelben Glaſe, löſt aber auch zugleich aus dem Schmelzgefäße gerne Kieſelerde auf; ja ſelbſt die gewöhnliche Glätte, welche ein unvollkommen geſchmolzenes Bleioxyd iſt, enthält nebſt Silber, Kupfer und Eiſenoxyd nicht ſelten auch Kieſelerde. Das zu Glas geſchmolzene Bleioxyd beſitzt nach Royer und Dumas ein ſpec. Gew. v. 8,010. Wird das Bleioxyd unter Einwirkung einer desoxydirenden Subſtanz z. B. im Rauche des unvollkommen brennenden Holzes geſchmolzen, ſo erleidet es ſehr leicht eine theilweiſe Desoxydation, und das verglaſte Oxyd nimmt dadurch eine grüne Farbe und bisweilen Metallglanz an.

In der Weißglühhitze verraucht das Bleioxyd; auch erleidet es ſelbſt in einem bedeckten Tiegel ſehr leicht eine theilweiſe Reduction. Auf trocknem Wege iſt es ſehr ſchwierig, in regelmäßigen Kryſtallen zu erhalten; auf naſſem Wege erhielt es Houton-Labillardière in weißen Rhomboidal-Dodekaedern, als er eine Auflöſung des Bleioxyds in ätzender Natronlauge mehrere Monate lang dem Einfluſſe der Luft ausſetzte; dieſe Kryſtalle ſollen weder Natron noch Kohlenſäure noch Waſſer enthalten haben. Das Bleioxyd beſteht aus

	nach	Berzelius	Bucholz	Trommsdorf	J. Davy	Vauquelin	Berthier
1 Äq. Pb =	1294,498	92,829	92,59	91,01	92,85	93	93,3
1 - O =	100 000	7,171	7,41	8,99	7,15	7	6,7
	1394,498	100,000	10,00	100,00	100,00	100	100,0

Ob das reine Bleioxyd in reinem Waſſer auflöslich ſey, darüber ſind die Angaben widerſprechend. Scheele ſchüttelte Glätte in einem verſchloſſene Gefäße mit Waſſer, und fand nach einigen Tagen etwas davon aufgelöſt; auch nach Guyton Morveaus Verſuchen iſt das Bleioxyd im reinen Waſſer etwas auflöslich; er fand, daß Waſſer

in einem bleiernen Gefäße ſtehen gelaſſen, nach und nach Bleioxyd bildet, es auflöſt und dadurch ſchwach alkaliſche Eigenſchaften annimmt, daß aber ſalzhaltiges Waſſer das metalliſche Blei kaum angreift. Wetzlar hat kürzlich etwas ähnliches beobachtet, indem er fand, daß metalliſches Blei vom Waſſer oxydirt und aufgelöſt wird, daß auch Bleioxyd, welches durch Zerſetzung des Nitrats in der Hitze erzeugt worden war, mit Waſſer behandelt eine alkaliſch-reagirende Auflöſung bildet *).

Vom Chlor wird das Bleioxyd in Bleichlorid und braunes Hyperoxyd verwandelt, indem 1 Äq. Cl von 2 Äq. Pb 1 Äq. Pb aufnimmt, mithin Pb zurück läßt.

Zu Säuren beſitzt das Bleioxyd eine ſehr ausgezeichnete Affinität, daher iſt es im Stande mehrere andere Salzbaſen aus ihren Verbindungen wenigſtens theilweiſe zu verdrängen. Die meiſten Bleiſalze ſind in Waſſer unauflöslich, ſie beſitzen eine weiße oder gelbe Farbe. Vom Schwefelwaſſerſtoff werden ſie zerſetzt und braun oder ſchwarz gefärbt, und bisweilen auf der Oberfläche metalliſch glänzend.

Die in Waſſer auflöslichen Bleiſalze ſind weiß, leichtkryſtalliſirbar, von einem ſüßlich zuſammenziehenden Geſchmacke. Wegen der ſchwachen Affinität des Bleis zum Sauerſtoff werden ſie vom Eiſen, Zink, Kadmium und Zinn ſo zerſetzt, daß das Blei daraus metalliſch niederfällt; in vorzüglich ſchönen kryſtalliniſchen metalliſchglänzenden und zuſammenhängenden Blättern und Nadeln wird das Blei aus der eſſigſauren Auflöſung durch Zink als ſogenannter Bleibaum ausgeſchieden. Die vorzüglichſten in Waſſer auflöslichen Bleiſalze ſind folgende:

*) Da die Reſultate meiner bisherigen Verſuche mit dieſen Angaben nicht völlig übereinſtimmen, ſo will ich den Gegenſtand einſtweilen unentſchieden dahingeſtellt ſeyn laſſen.

Salpeterſaures Bleioxyd (Bleiſalpeter). In verdünnter erwärmter Salpeterſäure oxydirt ſich das Blei langſam und löſt ſich auf; dieſes Salz ſchießt ſehr leicht in weißen fettartigglänzenden ſphäroedriſchen Kryſtallen an, welche bald Tetraeder, bald Octaeder, bald Dodecaeder u. ſ. w. darſtellen, luftbeſtändig, in 7 1/2 Theilen kalten und in noch weniger kochenden Waſſers auflöslich, aber in Alkohol unauflöslich ſind, und nach Berzelius aus 67,2225 $\dot{Pb}$ und 32,7775 $\ddot{\underline{N}}$ beſtehen. Die Analyſen von Chevreul und Döbereiner weichen wenig davon ab. Daſſelbe Salz erhält man auch durchs Auflöſen des Bleioxyds oder deſſen Carbonats in Salpeterſäure. In mäßiger Glühhitze entwickeln ſich daraus Sauerſtoffgas und ſalpetrige Säure, und im Rückſtande bleibt gelbes Bleioxyd. Durch Behandlung dieſes einfachen Nitrats mit verſchiedenen Mengen Ammoniak laſſen ſich daraus baſiſche Nitrate als weiße in Waſſer wenig auflösliche Niederſchläge erzeugen, wovon Berzelius dreierlei unterſcheidet, nämlich eines mit 80,14, ein anderes mit 82,93 u. ein drittes mit 90,80 Proc. Bleioxyd.

Hypoſalpetrigſaures Bleioxyd (unterſalpetrigſaures Bleioxyd). Erhitzt man eine wäſſerige Auflöſung von 100 Theilen ſalpeterſaurem Bleioxyd mit 28 Theilen metalliſchem Blei einige Zeit lang bis beinahe zum Sieden, ſo giebt die Salpeterſäure 1 Theil ihres Sauerſtoffs an das Blei ab, und löſt es auf, die Flüſſigkeit färbt ſich gelb, und ſetzt beim Erkalten gelbe lange platte Nadeln ab, welche das geröthete Lakmuspapier blau färben, in 100 Theilen kalten und 10,6 kochenden Waſſers auflöslich ſind, und nach Chevreul und Berzelius aus 80 Proc. Bleioxyd, 13,1 bis 13,6 Hypoſalpetriger Säure und 2,8 bis 6,4 Waſſer beſtehen, mithin ein baſiſches hypoſalpetrigſaures Bleioxyd ſind. Wird einer wäſſerigen Auflöſung dieſes Salzes mittelſt Schwefelſäure die Hälfte Bleioxyd entzogen (wozu man auf 100 Theile deſſelben 35 conc. Schwe-

felſäure, die man jedoch mit Waſſer verdünnen muß, nöthig hat), ſo erhält man ein einfaches Hyponitrit, welches im luftleeren Raume in citronengelben Octaedern anſchießt, und nach Berzelius 70,375 Proc. Bleioxyd, 23,925 hyposalpetrige Säure und 5,700 Waſſer enthält. Auch mittelſt Kohlenſäure läßt ſich aus dem baſiſchen Hyponitrite der Bleiüberſchuß abſcheiden. Übrigens iſt noch zu bemerken, daß es auch ein überbaſiſches Bleihyponitrit giebt, welches erhalten werden kann, wenn man 1 Theil ſalpeterſaures Bleioxyd in 50 Theilen Waſſer löſt, und mit 1 1/2 Theilen feingeſchnittenen metalliſchen Bleies 36 Stunden lang bei 70 bis 80° behandelt.

Dieſes Salz ſchießt zum Theile ſchon in der Wärme und zum Theil beim Erkalten in blaßrothen oder ziegelfarbigen Nadeln an, es reagirt ſtark alkaliſch, iſt luftbeſtändig und beſteht nach Chevreul aus 90,1 Bleioxyd, und 9,9 Säure nebſt Waſſer; oder nach Berzelius aus 90,38 Bleioxyd, 7,74 Säure und 1,88 Waſſer.

Chlorſaures Bleioxyd. Man erhält es durchs Auflöſen des Bleioxyds in wäſſeriger Chlorſäure in weißen glänzenden Blättchen kryſtalliſirbar (Vauquelin).

Bromſaures Bleioxyd iſt ebenfalls im Waſſer auflöslich, denn das bromſaure Kali giebt zwar mit einer concentrirten Löſung von ſalpeterſaurem Bleioxyd einen weißen Niederſchlag, der ſich aber in einer größern Menge Waſſer wieder auflöſt (Balard).

Jodſaures Bleioxyd wird auf gleiche Weiſe aus jodſaurem Kali und ſalpeterſaurem Blei als weißer in überſchüſſiger Säure löslicher Niederſchlag erhalten (Pleiſchl).

Hypoſchwefelſaures Bleioxyd (unterſchwefelſaures Bleioxyd). Durchs Auflöſen des kohlenſauren Bleioxyds in wäſſeriger Hypoſchwefelſäure, und freiwilliges Verdunſten ſchießt es in anſehnlichen abgeſtumpften ſechs-

ſeitigen Doppelpyramiden an, welche im Waſſer ſehr löslich ſind, einen ſehr ſüßen etwas herben Geſchmack haben und nach Heeren aus 51,04 Proc. Bleioxyd, 33,01 Hypoſchwefelſäure und 15, 95 Waſſer beſtehen. Aus der wäſſerigen Auflöſung dieſes Salzes läßt ſich mittelſt Ammoniak ein baſiſches Hypoſulphat in zarten weißen alkaliſch reagirenden Nadeln erhalten. Durch eine größere Menge Ammoniak erhält man ein überbaſiſches Hypoſulphat als weißes Pulver, welches ebenfalls alkaliſch reagirt, und ungefähr 81 Proc. Bleioxyd enthält. Auf ähnliche Weiſe verhält ſich auch das ſchwefelweinſaure Bleioxyd.

Einfach eſſigſaures Bleioxyd (Bleizucker, Saccharum Saturni). Dieſes ſehr bekannte und in Tattundruckereien, Färbereien u. ſ. w. in großer Menge verbrauchte Bleiſalz wird in chemiſchen Fabriken durchs Auflöſen des Bleioxyds (Glätte), oder des Bleiweiſſes in deſtillirtem Eſſig, ſo, daß die Säure nur ſchwach vorwaltet, und durchs Abdampfen zur Kryſtalliſation bereitet. Es kryſtalliſirt in ungefärbten durchſichtigen, glasartigglänzenden 4 und 6ſeitigen rhomb. Prismen, verwittert etwas an der Luft, iſt neutral und löſt ſich bei mäßiger Wärme ſehr leicht in ſeinem gleichen Gewichte Waſſers auf; auch in Weingeiſt iſt der Bleizucker jedoch etwas ſchwieriger auflöslich. Dieſes einfache Bleiacetat beſteht aus

	nach Berzelius	Thénard	Thomson
Bleioxyd	58,71	58	59 bis 59,26
Eſſigſäure	26,97	26	22 — 26,46
Waſſer	14,32	16	19 — 14,28
	100,00	100	100 — 10,000

Freie Kohlenſäure in eine Bleizuckerauflöſung geleitet, ſchlägt daraus einen Theil des Bleioxyds als Carbonat nieder und in der Flüſſigkeit bleibt ein ſaures eſſigſaures Bleioxyd. Mit Ammoniak, Baryt- und Kalkwaſſer bildet der Bleizucker auflösliche Doppelſalze (Bucholz).

Bei mäßigem Erhitzen ſchmilzt das einfache eſſigſaure Bleioxyd, giebt Waſſer, Pyroeſſigäther und Eſſigſäure von ſich, und hinterläßt baſiſches Bleiacetat, als eine poröſe weiße Maſſe. Bei ſtärkerer Hitze wird der Rückſtand verkohlt und in kohlenhaltiges Blei verwandelt.

Baſiſches eſſigſaures Bleioxyd (Drittel eſſigſaures Bleioxyd, Acetas triplumbicus, Subacetat des Bleioxyds, Bleieſſig, Acetum Saturni, Bleiextract, Extractum Saturni); läßt ſich am beſten darſtellen, wenn man eine Auflöſung von 3 Theilen Bleizucker in 9 bis 10 Theilen Waſſer mit 1 Theil feingepulverten Bleioxyd in einem bleiernen, gläſernen oder porzellänenen Gefäße mäßig kocht, bis ſich nichts mehr auflöſt, oder auch durchs Auflöſen des reinen Bleioxyds in kochender Eſſigſäure. Die Auflöſung iſt ungefärbt, waſſerklar, von einem ſüßlichen Geſchmack, ſie reagirt alkaliſch, indem davon das Curcumapapier braun und der Veilchenſaft grün gefärbt wird. Wenn man dieſe Solution unter dem Recipienten der Luftpumpe oder auch in einer Retorte bei mäßiger Wärme gelinde abdampft, ſo erhält man weiße undurchſichtige Blättchen, oder eine weiße nicht regelmäßig kryſtalliſirte Salzmaſſe. Dieſes trockne baſiſche eſſigſaure Bleioxyd erhält man auch bei Vermiſchung der Flüſſigkeit mit Alkohol. Es zieht begierig Kohlenſäure an, und wird dadurch weiß getrübt; auch von beinahe allen organiſchen Subſtanzen wird es zerſetzt und getrübt. Es beſteht in trocknem Zuſtande nach Berzelius aus 86,77 Proc. Bleioxyd und 13,23 Eſſigſäure; nach Thénard aber enthält es 78 Proc. Bleioxyd, 17 Eſſigſäure und 5 Waſſer. Wird eine wäſſerige Auflöſung des baſiſchen eſſigſauren Bleis mit Bleioxyd kochend behandelt, oder mit ätzendem Ammoniak verſetzt, ſo fällt ein weißes in kochendem Waſſer nur wenig auflösliches Pulver nieder, welches nach Berzelius 91,3 Proc. Bleioxyd, 5,7 Eſſig-

ſäure und 3,0 Waſſer enthält, mithin ein überbaſiſches Bleiacetat darſtellt.

Ameiſenſaures Bleioxyd ſchießt in langen glänzenden prismatiſchen Kryſtallen an, und iſt in 36 Theilen kalten und in noch weniger kochenden Waſſer auflöslich.

Chinaſaures Bleioxyd iſt ebenfalls im Waſſer ſehr leicht auflöslich, von einem ſüßlichen Geſchmacke und ſchwierig kryſtalliſirbar in Geſtalt kleiner Nadeln, welche nicht nur im Waſſer, ſondern auch in Weingeiſt auflöslich ſind, und nach Henry und Pliſſon aus 62,52 Procent Bleioxyd und 37,48 Chinaſäure beſtehen. Es giebt auch ein baſiſches Bleichinat, welches als weißer Niederſchlag erhalten wird, wenn man baſiſches eſſigſaures Blei mit Chinaſäure, oder beſſer mit chinaſaurem Kalk vermiſcht.

Äpfelſaures Bleioxyd iſt in kaltem Waſſer beinahe unauflöslich, löſt ſich aber im kochenden Waſſer zum Theil auf, und ſchießt aus dieſer Solution beim Erkalten in glänzenden weißen Schuppen an, welche mit äpfelſaurem Ammoniak ein auflösliches kryſtalliſirbares Doppelſalz bilden.

Benzoeſaures Bleioxyd iſt ebenfalls in Waſſer etwas auflöslich; es kryſtalliſirt in glänzenden Blättchen.

Pyroſchleimſaures Bleioxyd gehört nach Houton-Labillardière auch noch zu den auflöslichen Bleiſalzen.

Zu den in Waſſer unauflöslichen Bleiſalzen gehören folgende:

Schwefelſaures Bleioxyd (Bleivitriol); kömmt in weißen demantartig glänzenden geſchobenen vierſeitigen Prismen mit verſchiedenen Abänderungsflächen kryſtalliſirt im Mineralreiche vor; und wird künſtlich als ein weißes ſchweres Pulver erhalten, wenn man ein auf-

lösliches Bleiſalz mit Schwefelſäure oder mit einem auflöslichen Sulfate vermiſcht. Es iſt in der Glühhitze ſchmelzbar, erſtarrt beim Erkalten kryſtalliniſch, löſt ſich in concentrirter Schwefelſäure vollſtändig auf, ſchwieriger in verdünnter Schwefelſäure und Salpeterſäure; auch in Salzſäure und ſelbſt im Waſſer iſt es etwas auflöslich. Dieſes einfache ſchwefelſaure Bleioxyd beſteht aus

	nach Berzelius		Berthier	Klaproth	Bucholz
1 Äq. $\dot{Pb}$ =	1394,498	73,615	73,99	73,5	74
1 . $\dddot{S}$ =	501,165	26,385	26.01	26,5	26
	1895,663	100,000	100,00	100,0	100

Schweflichtſaures Bleioxyd wird auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft als ein weißes geſchmackloſes Pulver erhalten, welches nach Gay-Luſſac 78 Procent $\dot{Pb}$ + 22 $\ddot{S}$ enthält. Beim Erhitzen entwickelt ſich daraus ſchwefelichte Säure, und im Rückſtande bleibt ein Gemenge von ſchwefelſaurem Bleioxyd und Schwefelblei.

Hyposchwefelichtſaures Bleioxyd (unterſchwefelichtſaures Bleioxyd) ſchlägt ſich aus dem Bleinitrate mittelſt hypoſchwefelichtſauren Kalk, als weißes Pulver nieder, welches ſich bei mäßigem Erhitzen leicht ſchwärzt und zum Theil in Schwefelblei verwandelt.

Selenſaures und ſelenichtſaures Bleioxyd ſind ebenfalls weiße Niederſchläge.

Phosphorſaures Bleioxyd durch Zerſetzung eines auflöslichen einfachen Bleiſalzes mit einfachem phosphorſauren Natron, welches man in erſteres ſo tröpfelt, daß von dem Bleiſalze noch etwas in der Auflöſung bleibt; ein weißes, ſehr leicht ſchmelzbares Pulver, welches auf Platin geſchmolzen beim Erkalten ein kryſtalliniſches Gefüge annimmt, mithin polyedriſch wird, auf Kohle hingegen bei ſtarker Glühhitze unter Verflüchtigung von Phos-

phor eine Reduction erleidet. Auf naſſem Wege wird es von Schwefelſäure und Salzſäure zerſetzt; von der Salpeterſäure wird es aufgelöſt, nicht aber von der Eſſigſäure; mit überſchüſſiger Phosphorſäure bildet es ein auflösliches ſaures Bleiphosphat; in ätzend. Kali- und Natronlauge iſt es ebenfalls auflöslich. Dieſes einfache Bleiphosphat enthält nach Berzelius 76 $\dot{P}b$ + 24 $\dddot{\underline{P}}$; nach Berthier aber 77,5 $\dot{P}b$ + 22,5 $\dddot{\underline{P}}$.

Wird es mit wäſſerigem Ammoniak digerirt, oder fällt man baſiſches eſſigſaures Blei mit phosphorſaurem Natron, so bildet ſich ebenfalls ein weißer, jedoch weniger leicht ſchmelzbarer Niederſchlag, welcher 82,52 $\dot{P}b$ + 17,48 $\dddot{\underline{P}}$ enthält (Berzelius) mithin ein baſiſches Bleiphosphat darſtellt.

Durch Fällung eines einfachen Bleiſalzes mit ſaurem phosphorſaurem Natron erhält man ein ſaures Bleiphosphat, als weißes ſauer reagirendes Pulver, welches nach Berzelius 69,731 $\dot{P}b$ + 30,269 $\dddot{\underline{P}}$ enthält.

Phosphorichtſaures Bleioxyd; wenn man Phosphorchlorür in Waſſer auflöſt, mit ätzendem Ammoniak ſättiget, und die Auflöſung zu einer kochendheißen Solution von Bleichlorid miſcht, ſo erhält man einen voluminöſen Niederſchlag von phosphorichtſaurem Bleioxyd, jedoch mit Bleichlorid vermiſcht; letzteres muß man mit heißem Waſſer ausziehen bis eine Probe des Niederſchlags in Salpeterſäure aufgelöſt, von ſalpeterſaurem Silberoxyde nicht mehr getrübt wird, d. h. keinen Chlorgehalt mehr zeigt. Dieſer weiße Niederſchlag enthält 77,69 Bleioxyd, 19,16 phosphorichte Säure, und 3,15 Waſſer. Durch Behandlung mit Ammoniak wird es in ein baſiſches Bleiphosphit verwandelt.

Boraxſaures Bleioxyd; mittelſt Boraxſolution aus einem einfachen Bleiſalze gefällt; ein weißes zu einem farbloſen Glaſe ſchmelzbares Pulver.

Kohlenſaures Bleioxyd (Bleiſpath, Weißbleierz); findet ſich im Mineralreiche als weiße, oder waſſerhelle glänzende 4 und 6ſeitig geſchobene Prismen mit 4 bis 6 Pyramidenflächen zugeſpitzt, kryſtalliſirt, und läßt ſich künſtlich auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft mit einem einfachen alkaliſchen Carbonate aus einem auflöslichen Bleiſalze als blendend weißes äuſſerſt zartes Pulver darſtellen. Das Schieferweiß, oder Bleiweiß, welches in Fabriken dadurch bereitet wird, daß man Bleiplatten Eſſigdämpfen ausſetzt, welche durch Aufnahme von Sauerſtoff aus der Luft größtentheils in Kohlenſäure und Waſſer verwandelt werden, iſt ebenfalls ein kohlenſaures Bleioxyd, jedoch mit baſiſchem eſſigſaurem Bleioxyde verbunden. Ein reines Bleicarbonat iſt dasjenige Bleiweiß, welches nach einer neuern Methode dadurch fabricirt wird, daß man aus baſiſchem eſſigſaurem Blei durch hineingeleitetes kohlenſaures Gas Bleicarbonat niederſchlägt, wodurch ein einfaches Bleiacetat in der Flüſſigkeit zurückbleibt, welches neuerdings durch Kochen mit gepulverter Bleiglätte in ein baſiſches Acetat umgebildet, und hierauf wieder durch Kohlenſäure zerlegt wird u. ſ. w. Das kohlenſaure Bleioxyd beſteht aus

	nach Berzelius		Klaproth	Proust	Chevreul
1 Äq. Pb =	1394,498	83,5	83,67	83,85	83,64
1 „ $\dot{C}$ =	276,437	16,5	16,33	16,15	16,36
	1670,935	100,0	100,00	100,00	100,00

In der Glühhitze verliert es ſehr leicht ſeine Kohlenſäure, und unter Einfluß von Kohlenſtoff oder Waſſerſtoff wird es in metalliſches Blei reducirt. Übrigens iſt zu bemerken, daß das Bleioxyd im feuchten Zuſtande, Kohlenſäure aus der Luft anzieht, und ſich nach und nach in Carbonat verwandelt. Vom kohlenſäurehaltigen Waſſer wird das einfache Bleicarbonat in verſchloſſenen Gefäßen

in geringer Menge zu einem ſauren kohlenſauren Bleioxyd aufgelöſt, welches aber an der Luft ſeinen Säure-Überſchuß wieder verliert, und als einfaches Carbonat niederfällt (Wetzlar). In ätzender Kali und Natronlauge iſt das kohlenſaure Bleioxyd gleichfalls auflöslich. Beim Abkühlen der heißbereiteten Auflöſung ſetzen ſich kleine ſilberweiße Schuppen ab, die am Lichte grau werden. Durchs Abdampfen giebt die alkaliſche Solution eine braunrothe ſchuppige glänzende Maſſe, die beim Auflöſen in Waſſer viele glänzende zinnoberrothe Schuppen zurückläßt.

Oxalſaures Bleioxyd wird auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft als weißes Pulver niedergeſchlagen, welches von freier Oxalſäure zum Theil aufgelöſt wird; beim Luftzutritte erhitzt, verwandelt es ſich in ein ſchönes citronengelbes Bleioxyd, in einm verſchloſſenen Gefäße aber hinterläßt es durch Glühhitze graues Bleiſuboxyd. Durch Behandlung des doppeloxalſauren Kali mit Bleioxyd oder deſſen Carbonat, erhält man ein Doppelſalz in nadelförmigen Kryſtallen.

Weinſteinſaures Bleioxyd; ein weißes Pulver, welches nach Bucholz 63 Procent Bleioxyd und 37 Säure enthält. Berzelius giebt 62,5 Baſis und 37,5 Säure an. In freier Weinſteinſäure iſt dieſes Bleitartarat auflöslich. In einem leicht bedeckten Kolben bis zum ſchwachen Glühen erhitzt, giebt das weinſteinſaure Bleioxyd einen ſehr leicht entzündlichen Pyrophor. Weinſtein-Solution mit Bleioxyd gekocht, bildet ein weißes in Waſſer unauflösliches Doppelſalz (Bleiweinſtein), welches nach Thénard weder von Schwefelſäure noch von kohlenſauren Alkalien zerlegt wird.

Citronenſaures Bleioxyd; ebenfalls ein weiſſes Pulver, welches nach Berzelius 65,82 Proc. Bleioxyd und 34,18 Säure enthält; iſt in freier Citronenſäure

auflöslich; bildet auch mit Ammoniak ein auflösliches Doppelſalz, welches beim Abdampfen zu einer gummiähnlichen Maſſe eintrocknet.

Das bernſteinſaure, mekonſaure, ſchleimſaure, honigſteinſaure, gallusſaure, tanninſaure, färbeſtoffſaure, humusſaure, pectisſaure, harzſaure, gallenſteinſaure, ölſaure, ſtearinſaure, margarinſaure, cyanſaure, harnſaure Bleioxyd, alle dieſe und noch viele andere in Waſſer unauflösliche oder ſchwerauflösliche Bleioxydſalze laſſen ſich auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft, und großentheils auch durch einfache Wahlverwandtſchaft aus eſſigſaurem Bleioxyd erzeugen.

Die fettſauren Bleioxyd-Verbindungen ſind deßhalb vorzüglich wichtig, weil ſie die Bleipflaſter darſtellen, indem ſie und darunter hauptſächlich das ölſaure Bleioxyd, bei einem gewiſſen Miſchungs-Verhältniſſe alle Eigenſchaften beſitzen, wodurch ſich ein gutes Pflaſter auszeichnen muß. Bei der Bereitung des einfachen Bleipflaſters werden 9 Theile Olivenöl in einem geräumigen Keſſel bis + 130 oder 140° R. erhitzt, wobei es zu dampfen anfängt, dann rührt man 5 Theile feingepulverte Bleiglätte hinein, und ſetzt tropfenweiſe Waſſer zu, wodurch ein ſtarkes Aufſchäumen und Blaſenwerfen erfolgt, indem ſich der größte Theil des Waſſers bei der Temperatur, auf welche das Oel erhitzt iſt, in Dampf verwandelt. Bei einer Temperatur von 110° R., oder auch darunter, wird unter beſtändigem Umrühren und öfterm Waſſerzutröpfeln das Öl ſehr bald zerſetzt, und das Bleioxyd aufgelöſt, die Maſſe iſt nun gleichartig dicklich flüſſig, und beim Abkühlen bis zu + 20 oder 30° R. gelblich grau, zähe und klebrig, und bei + 5 bis 10° hart. Wird, ſtatt Bleiglätte, kohlenſaures Blei (Bleiweiß) auf gleiche Weiſe mit der Hälfte ſeines Ge-

wichts erhitztem Olivenöl behandelt, ſo erleidet das Oel dieſelbe Zerſetzung; das Bleicarbonat verliert zugleich in der Hitze einen Theil Kohlenſäure, und löſt ſich in der entſtandenen Fettſäure auf, ſo entſteht alſo ein weißes, ſchmelzbares, zähes Gemenge von fettſaurem und kohlenſaurem Bleioxyd, welches zuſammen das gewöhnliche Bleiweißpflaſter darſtellt, und ähnliche Eigenſchaften beſitzt wie das einfache Bleipflaſter. Wird letzteres unter heißem Waſſer ausgeknetet, ſo löſt ſich daraus Ölſüß (Glycerin) nebſt etwas eſſigſaurem Bleioxyd auf, und aus dem rückſtändigen Bleipflaſter läßt ſich durch Behandlung mit einer erwärmten verdünnten Säure und mit kochendem Alkohol oder Äther, Bleioxyd, Ölſäure und Margarinſäure darſtellen. Küper fand in 1000 Theilen einfachen unausgewaſchenen Bleipflaſter, welches aus 5 Theilen Bleioxyd, und 9 Olivenöl (alſo aus 357 Oxyd und 643 Öl) bereitet war, 345 Bleioxyd, 568 Ölſäure, 69 Margarinſäure und 49 Glycerin-Hydrat; es ergab ſich alſo ein Überſchuß von 31 in 1000 Theilen, was davon herrührte, daß ſowohl die Fettſäuren als auch das Glycerin im Zuſtande eines Hydrats ausgeſchieden wurden. Da die Pflaſterbildung, nach allen bisherigen Erfahrungen, ohne Mitwirkung von Waſſer nicht gelingen will, ſo ſcheint dieſelbe darauf zu beruhen, daß das Olivenöl, welches nach Chevreul aus Elain (Ölſäure mit Glycerin verbunden) und Stearin (Margarinſäure mit Glycerin verbunden) beſteht, ſeine Fettſäuren an das Bleioxyd und das Glycerin an das Waſſer abgiebt, und daß dieſe Zerlegung, welche bei Temperaturen unter dem Siedepunkte des Waſſers nur unvollkommen geſchieht, durch die Wärme, welche die Affinität der Fettſäuren zu dem Glycerin ſchwächt und zu dem Bleioxyde vermehrt, unterſtützt wird. Übrigens läßt ſich das Bleipflaſter mit einigen Abweichungen an Conſiſtenz, Farbe, Geruch und Klebrigkeit auch mit andern Pflanzenölen und thieriſchen

Fetten bereiten. Nimmt man ſtatt Oel die ſchon ausgeſchiedenen Fettſäuren, und reibt ſie bei einer Temperatur, wobei ſie flüſſig ſind, mit feingepulvertem Bleioxyde zuſammen, ſo erfolgt die Vereinigung auch ohne Mitwirkung von Waſſer und ohne bedeutend erhöhter Wärme ſehr leicht. Durch gegenſeitige Zerſetzung der fettſauren Alkalien (Seifen) und des eſſigſauren Bleis läßt ſich das fettſaure Blei in beſtimmten ſtöchiometriſchen Verhältniſſen darſtellen. Chevreul unterſcheidet folgende Verbindungen:

Einfachölſaures Bleioxyd aus 29,74 Proc. Bleioxyd und 70,26 Oelſäure; es iſt graulich weiß von weicher Pflaſterconſiſtenz, bei 50 bis 55 ° R. ſchmelzbar, in Terpentinöl leicht auflöslich, in Äther und Alkohol löſt es ſich ſchwieriger.

Doppelölſaures Bleioxyd aus 17,38 Proc. $\dot{P}b$ und 82,62 Säure; eine weiche klebrige terpentinähnliche Maſſe, bei 20° R. ſchmelzbar in Terpentinöl leicht auflöslich, ſchwieriger in Äther und Alkohol.

Halbölſaures Bleioxyd aus 45,90 $\dot{P}b$ und 54,10 Säure. Dieſe Verbindung entſpricht dem einfachen Bleipflaſter, welches ſich hauptſächlich durch einen Gehalt an margarinſaurem Bleioxyd unterſcheidet; es iſt von Pflaſter-Conſiſtenz bei 80 bis 85° ſchmelzbar, und nur in ätheriſcheu Ölen vollkommen anflöslich; vom Äther und Alkohol wird es in einfaches Oleinat und ausgeſchiedenes Bleioxyd zerſetzt.

Einfachmargarinſaures Bleioxyd aus 29,65 Proc. Bleioxyd und 70,65 Margarinſäure; iſt weiß, zerreiblich, ſchmilzt bei 85 + bis 90°, löſt ſich in Terpentinöl, Äther und kochendem Alkohol.

Doppelmargarinſaures Bleioxyd aus 17,35 $\dot{P}b$ + 82,65 Säure, ebenfalls weiß, zerreiblich und in Terpentinöl, Äther und kochendem Alkohol auflöslich; es ſchmilzt bei 60 bis 65°.

Halbmargarinſaures Bleioxyd aus 45,80 $\dot{Pb}$ + 54,20 Säure, zerreiblich, bei 90 bis 95° ſchmelzbar, in Terpentinöl leichtauflöslich, in Alkohol und Äther nur unvollkommen auflöslich.

Einfachſtearinſaures Bleioxyd aus 20,5 $\dot{Pb}$ + 70,5 Säure, ſchmilzt erſt bei 120 bis 125°, iſt nach dem Erkalten weiß, in Äther unauflöslich, auch in Alkohol ſchwer auflöslich, wird aber vom Terpentinöl leicht aufgelöſt.

Doppelſtearinſaures Bleioxyd aus 17,2 $\dot{Pb}$ + 82,8 Säure, ſchmilzt zwiſchen 75 und 80° kryſtalliſirt beim Erkalten ſtrahlig oder ſpießig; löſt ſich ebenfalls in Äther und kochendem Alkohol nur ſchwierig, in Terpentinöl aber leicht und vollkommen.

Halbſtearinſaures Bleioxyd aus 45,5 $\dot{Pb}$ + 54,5 Säure, weiß, in Äther unvollkommen auflöslich. Dieſe und andere Thatſachen ergaben ſich aus den Verſuchen, welche Chevreul, Guſſerow und Küper über die Verbindungen des Bleioxyds mit Fettſäuren angeſtellt haben.

Über die in Waſſer unauflöslichen Verbindungen des Bleioxyds mit erdigen und metalliſchen Säuren iſt noch folgendes zu erörtern.

Das kieſelſaure Bleioxyd wird auf naſſem Wege als ein weißer gallertartig durchſcheinender Niederſchlag erhalten, wenn man auflösliches kieſelſaures Kali mit einem auflöslichen Bleiſalze zuſammen miſcht; auf trocknem Wege aber durchs Zuſammenſchmelzen des Bleioxyds mit Kieſelerde dargeſtellt, iſt es gelb glasartig glänzend, und um ſo ſchwerer ſchmelzbar, jemehr darin die Kieſelerde vorherrſcht. Die gewöhnliche Bleiglaſur der Töpfer, welche aus 3 Th. Bleiglätte u. 2 Th. Töpferthon, oder aus 2 Th. Glätte u. 1 Th. Thon oder Quarz gemahlen, mit Waſſer aufgetragen, und dann im Töpferofen eingeſchmolzen wird, iſt der Hauptſache nach ebenfalls nichts anderes als ein Bleiſilicat.

Durch andere Metalloxyde wird dieſe Glaſur verſchieden gefärbt, z. B. durch Schmalte blau, durch Kupferhammerſchlag grün, durch Braunſtein braun, durch Braunſtein und Schmalte ſchwarz, durch phosphorſauren Kalk, oder Zinnoxyd weiß u. ſ. w. Das ſogenannte Flintglas, welches aus Quarz, Mennige und Pottaſche zuſammengeſchmolzen wird, enthält Bleiſilicat mit Kaliſilicat verbunden. Sowohl dieſes Flintglas als auch die Bleiglaſur, wenn die Beſtandtheile in einem richtigen Verhältniſſe gut zuſammen geſchmolzen ſind, iſt nicht nur in Waſſer, ſondern auch in verdünnten Säuren, vorzüglich in Pflanzenſäuren völlig unauflöslich. Nur wenn die Glaſur zu wenig Kieſelerde enthält, oder wenn ſie rauh oder riſſig iſt, kann ſie ſelbſt vom ſchwachen Eſſig angegriffen werden.

Das molybdänſaure Bleioxyd kömmt im Mineralreiche tafelförmig, oder in Prismen, aus bisweilen pyramidenförmig kryſtalliſirt vor, es beſitzt eine gelbe Farbe, und iſt unter dem Namen Gelbbleierz bekannt. Künſtlich dargeſtellt, nämlich durch Fällung des ſalpeterſauren Bleioxyds mittelſt molybdänſauren Ammoniak, erſcheint es als gelbes Pulver, welches nach Berzelius 60,81 Proc. Bleioxyd und 39,19 Molybdänſäure enthält. Klaproth fand im Gelbbleierze 64,42 $\dot{Pb} + 35{,}25\,\dddot{Mo}$; Göbel fand 59,0 $\dot{Pb} + 40{,}5\,\dddot{Mo}$.

Das wolframſaure Bleioxyd findet ſich ebenfalls, jedoch höchſt ſelten, natürlich in bräunlich gelben halbdurchſichtigen rechtwinklich-vierſeitigen Prismen mit Octaederflächen zugeſpitzt; künſtlich dargeſtellt, erhält man es als weißes Pulver, welches nach Berzelius 28,58 $\dot{Pb} + 71{,}42\,\dddot{Wo}$ enthält.

Das chromſaure Bleioxyd kömmt im Mineralreiche als ſehr ſchöne morgenrothe vierſeitige Prismen, jedoch ſehr ſelten (in Sibirien) vor, und wird gewöhnlich

Rothbleierz, rother Bleiſpath genannt. Künſtlich erhält man es durch Fällung des ſalpeterſauren oder eſſigſauren Bleis mit einfach chromſaurem Kali als ein ſehr ſchönes gelbes Pulver, welches in der Malerei ſehr geſchätzt iſt, daher in Farbenfabriken im Großen dargeſtellt und gewöhnlich Chromgelb genannt wird. Es beſteht nach Berzelius aus 68,147 $\dot{P}b$ + 31,853 $\dddot{C}r$. Beim Erhitzen färbt es ſich dunkler, in der Glühhitze ſchmilzt es, und wenn zugleich Kohle darauf einwirkt, ſo reducirt es ſich in metalliſches Blei und Chromoxydul. In ätzender Kalilauge iſt das chromſaure Bleioxyd vollkommen auflöslich; vom kohlenſauren Kali wird es aber in kohlenſaures Bleioxyd und chromſaures Kali zerlegt. In Säuren iſt es wenig löslich; übergießt man es mit einer Miſchung von Alkohol und Salzſäure, ſo bildet ſich Salzäther, und Chromchlorür, welches aufgelöſt wird, und im Rückſtande bleibt Bleichlorid. Das einfach chromſaure Bleioxyd iſt fähig noch ein Äquivalent Bleioxyd aufzunehmen und ein ſcharlachrothes doppelchromſaures Bleioxyd darzuſtellen, wenn man z. B. 1 Äq. des einfachen Bleichromats mit 1 Äq. Bleioxyd oder deſſen Carbonat und Waſſer kochend behandelt, oder wenn man es mit ätzendem Ammoniak oder verdünnter Kalilauge in Digeſtion ſetzt; im letztern Falle wird ein alkaliſches Chromat aufgelöſt und ein doppelchromſaures Bleioxyd bleibt im Rückſtande.

Das arſenichtſaure Bleioxyd iſt ein weißes Pulver, ſchmilzt in der Glühhitze, beſteht aus 52,644 $\dot{P}b$ u. 47,356 $\underline{\dddot{A}s}$. Wird baſiſches eſſigſaures Bleioxyd, mit arſenichtſaurem Ammoniak gefällt, ſo erhält man ein baſiſches Arſenit, welches 68,7 $\dot{P}b$ und 31,3 $\underline{\dddot{A}s}$ enthält. Beide Beſtimmungen ſind von Berzelius.

Das arſenikſaure Bleioxyd iſt ebenfalls ein weißes in der Weißglühitze ſchmelzbares Pulver, und beſteht

nach Berzelius aus 65,86 Proc. $\dot{Pb}$ und 34,14 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{As}}$, nach Thénard aber aus 64,3 $\dot{Pb}$ und 35,7 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{As}}$. Durch Behandlung dieſes einfachen Arſeniats mit Ammoniak erhält man ein baſiſches Salz, gleichfalls als weißes ſchmelzbares Pulver, aus 74,75 $\dot{Pb}$ + 25,25 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{As}}$ zuſammengeſetzt (Berzelius).

Das antimonichtſaure und antimonſaure Bleioxyd ſind ebenfalls weiß und in Waſſer unauflöslich. Eben ſo das tellurſaure Bleioxyd, welches nach Berzelius 57,8 $\dot{Pb}$ + 42,2 $\dddot{Te}$ enthält.

In den ätzenden auch in kohlenſauren Alkalien iſt das Bleioxyd auflöslich; dieſe Auflöſungen ſind gelb, und nicht kryſtalliſirbar. Barytwaſſer und Kalkwaſſer löſen gleichfalls Bleioxyd auf. Dieſe Verbindungen ſind noch nicht gehörig unterſucht; ſie ſcheinen ſich auf eine höhere Oxydation des Bleioxyds zu gründen, weil dabei Sauerſtoff-Abſorption aus der Luft beobachtet worden iſt (Raab), und weil man gefunden hat, daß ſich die Mennige auf gleiche Weiſe auflöſt. Eine ſolche Verbindung des Bleioxyds mit Kalk wird zum Schwarzfärben der Haare gebraucht.

§. 286.

Kupfer, Cuprum, Venus.

(Cu = 395,695).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes Metall gehört zu denjenigen, wovon man nicht mehr weiß, wann ſie entdeckt worden ſind. Der Name Cuprum (κύπρος) Kupfer iſt der der Inſel Cypern, woher die Alten dieſes Metall hauptſächlich geholt zu haben ſcheinen. Das Vorkommen deſſelben iſt eben ſo häufig als mannigfaltig; es findet ſich gediegen, meiſtens aber mit Schwefel verbunden als Kupferglanz, Kupferglaserz, Kupferindig,

und zugleich mit andern Schwefelmetallen vereiniget, z. B. als Buntkupfererz und Kupferkies (aus Schwefel, Kupfer und Eiſen), als Tennantit und Fahlerz (aus Schwefel, Kupfer, Eiſen nebſt Arſenik oder Antimon, oder beiden zugleich, und Silber ꝛc.), als Bournonit (aus Schwefel, Kupfer, Blei und Antimon), als Wismuthkupfererz (aus Schwefel, Kupfer und Wismuth), als Zinnkies (aus Schwefel, Kupfer und Zinn)e dann mit Selen verbunden, als Selenkupfer, und Eukairit (aus Selen, Kupfer und Silber), mit Chlor als Salzkupfererz (Atakamit, ſalzſaures Kupfer), endlich im oxydirten Zuſtande und mit Säuren verbunden als Rothkupfererz und Ziegelerz (Oxydul), Kupferſchwärze (Oxyd), Kupfervitriol (Sulfat), Kupferlaſur, Bergblau und Malachit (Carbonat), Pſeudomalachit (Phosphat), Linſenerz, Olivenerz, Kupferglimmer (Arſeniat), Dioptas, Kupferſmaragd, Kieſelmalachit, Kupfergrün (Silicat), Allophan, Kupfermanganerz, Kupferſchiefer u. ſ. w.

Darſtellung. Im Großen wird das Kupfer meiſtens aus den Schwefelverbindungen deſſelben, welche am ergiebigſten vorkommen, gewonnen; die Erze werden entweder zuerſt geröſtet, oder gleich unmittelbar zwiſchen Kohlen in Schachtöfen ausgeſchmolzen, um die erdigen Beimengungen zu entfernen. Das Product dieſer erſten Ausſchmelzung iſt ſchwarz und ſpröde, es enthält das Kupfer noch mit Schwefel, Eiſen, Silber und andern Metallen verbunden, und heißt Rohlech, Rohſtein. Dieſer Rohlech wird hierauf geröſtet, um den größten Antheil Schwefel zu entfernen, und das Eiſen zu oxydiren; dann wird derſelbe wieder im Schachtofen durchgeſchmolzen, wobei ſich das Eiſenoxyd größtentheils verſchlackt, und das Kupfer reiner hervortritt. Dieſes Produkt der zweiten Durchſchmelzung heißt nun Schwarzkupfer, Rohkupfer, und ent-

hält noch immer etwas Eiſen, Blei, Silber u. ſ. w. Iſt der Silbergehalt ergiebig genug, ſo wird derſelbe mittelſt Blei abgeſchieden. (§, 284.) Um nnn dieſes Schwarzkupfer völlig zu reinigen, wird es auf einem überwölbten Herde mit einer ſeichten Vertiefung (Tümpel) vor dem Gebläſe eingeſchmolzen, und ſo lange dem Windſtrome des Gebläſes ausgeſetzt, bis aller Schwefel nebſt Eiſen u. ſ. w. oxydirt und verſchlackt iſt. Nach Entfernung der Schlacke wird das Kupfer mit Waſſer beſpritzt, wodurch es auf der Oberfläche erſtarrt, und als ſogenanntes Garkupfer oder Roſettenkupfer abgehoben werden kann. In dieſem Zuſtande wird es auf den Kupferhammer gebracht, und dort nach nochmaligem Umſchmelzen der weitern Verarbeitung durch Hammer oder Walzen unterworfen. Eine geringe Quantität Kupfer wird auch aus dem ſogenannten Cementwaſſer (kupfervitriolhaltigem Grubenwaſſer) durch hineingelegte Eiſenſtücke metalliſch niedergeſchlagen, und dann zuſammengeſchmolzen. Das Japaniſche Kupfer, welches in kurzen kaum Zoll dicken Barren im Handel vorkömmt, wird für das reinſte gehalten, dann kömmt das Engliſche, das Tyroler, und Ungariſche Kupfer. Im Kleinen kann man es aus dem Carbonate durchs Schmelzen mit Kohle in einem Schmelztiegel ſehr leicht chemiſch rein darſtellen.

Eigenſchaften. Das Kupfer kömmt im Mineralreiche in Würfeln und verſchiedenen Abänderungen deſſelben kryſtalliſirt vor. Aus einem Kupferſalze mittelſt Eiſen, Zink ꝛc. reguliniſch präcipitirt, erſcheint es als feines, metalliſch glänzendes Pulver, welches in dichtern Lagen eine warzenförmige Oberfläche zeigt, es hat viel Glanz, eine eigene rothe Farbe, und beſitzt nebſt dem Silber und Golde unter allen übrigen Metallen die größte Leitungskraft für Elektricität und Wärme. Im zuſammengeſchmolzenen Zuſtande iſt es ſehr hart, elaſtiſch, klingend, zähe und dehn-

bar, ſo daß es in ſehr dünne Bleche und Drähte geſtreckt und gezogen werden kann; es hat einen hackigen Bruch; ein ſpec. Gew. von 8,788 bis 8,878 (Briſſon), und iſt ziemlich ſchwerſchmelzbar, indem es erſt bei anfangender Weißglühhitze ſchmilzt, und dabei ein grünlichblaues Anſehen annimmt. In ſtärkſter Weisglühhitze kömmt es in eine ſiedende Bewegung, und beim anfangenden Erkalten wirft es Blaſen, die beim Zerplatzen in runde Körner (Spritzkupfer) ſich zertheilen, eine Erſcheinung, die noch nicht befriedigend erklärt werden konnte. Wenn man es auf Waſſer oder auch nur auf eine feuchte Fläche gießt, ſo wird es mit großer Gewalt umher geſchleudert, was von der geringen Affinität des Kupfers zur Wärme herzurühren ſcheint, ſo daß es in einem Augenblicke eine Menge ſtark erhitzten Waſſerdampf zu bilden vermag, der durch ſeine plötzliche Ausdehnung die Erſcheinung verurſacht. Beim Reiben und Erhitzen verbreitet es einen eigenen Kupfergeruch.

Zum Sauerſtoffe hat das Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur nur eine ſchwache Affinität, denn in trockner reiner Luft und im Sauerſtoffgaſe, auch unter Waſſer und ſelbſt glühend im Waſſerdampfe erleidet es keine Oxydation; ſogar verdünnte Schwefelſäure, Phosphorſäure, Salzſäure u. ſ. w. wirken wenig darauf ein. Daher wird auch das Kupferoxyd durch Waſſerſtoff und Kohle bei mäßiger Hitze ſehr leicht reducirt. Allein in gewöhnlicher feuchter Luft läuft das Metall an und bedeckt ſich mit rothem Oxydul und endlich mit ſchwarzem Oxyde, welches in feuchter Luft gerne Kohlenſäure anzieht und grün wird. Auch die Eſſigſäure und andere ſchwache Säuren wirken bei Luftzutritt oxydirend und auflöſend auf das Kupfer. Dieſe Oxydation erfolgt noch ſchneller, wenn das Kupfer erhitzt wird; beim Hämmern des geglühten Kupfers löſt ſich das Oxyd als ſogenannter Kupferhammerſchlag in

Blättchen ab. Wegen der geringen Affinität zum Oxygen entzündet es ſich nicht, wenn man es glühend in Sauerſtoffgas eintaucht, daher giebt es auch mit Feuerſtein u. dgl. durchaus keine Funken, und wird deßhalb in Pulvermühlen und Pulvermagazinen ſtatt Eiſen angewendet. Auf naſſem Wege oxydirt ſich das Kupfer am beſten durch Salpeterſäure, welche es unter Entwicklung von Salpetergas auflöſt; auch durch ſtarke Schwefelſäure wird es unter Entwicklung von ſchwefelichter Säure oxydirt und aufgelöſt. Wir kennen alſo bei dieſem Metalle zwei Oxydationsſtufen, nämlich

a) rothes Kupferoxydul aus 2 Äq. Cu + 1 Äq. O und

b) ſchwarzes Kupferoxyd aus 1 Äq. Cu + 1 Äq. O.

Da beide vorzüglich wichtig ſind, ſo werden ſie in den nächſtfolgenden §§. 287 und 288. ausführlicher erörtert.

Mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, auch mit Kyan verbindet ſich das Kupfer ebenfalls in zwei beſtimmten Verhältniſſen. Es bildet nämlich mit Chlor

a) Kupferchlorür (Protochlorid des Kupfers, ſalzſaures Kupferoxydul); man erhält es zugleich mit Chlorid unter Verbrennungs-Erſcheinungen, wenn man Kupferfeilſpäne in Chlorgas bringt. Reiner erhält man es, wenn man Kupferfeilſpäne mit Kupferchlorid und etwas Salzſäure in einem verſchloßnen Gefäße digerirt, wobei das Chlorür allmählig in weißen Kryſtallen anſchießt. Nach Boyle erhitzt man 1 Theil Kupferfeilſpäne mit 2 Theilen Queckſilberchlorid in einem Deſtillirapparate, wobei Queckſilber metalliſch überdeſtillirt, und das Kupferchlorür als eine geſchmolzne durchſcheinende Maſſe zurückbleibt, welche man ſonſt Resina Cupri genannt hat. Übrigens läßt ſich das Kupferchlorür noch auf verſchiedene andere Weiſe erhalten, z. B.

wenn man Kupferchlorid für ſich in einer Retorte erhitzt, wobei ein Antheil Chlor nebſt Waſſer entweicht; oder wenn man eine wäßerige Auflöſung von Kupferchlorid mit Zinnchlorür vermiſcht, oder in Alkohol aufgelöſt den Sonnenſtrahlen ausſetzt u. ſ. w. Es iſt im reinen Zuſtande weiß, ſchmelzbar, Bei ſtarker Hitze flüchtig, in wäßriger Salzſäure auflöslich; auch vom ätzenden Ammoniak wird es zu einer farbeloſen Flüſſigkeit aufgelöſt, welche an der Luft blau wird. Für ſich wird das Kupferchlorür an der Luft grün, indem es Waſſer und Sauerſtoff anzieht, und ſich in ein Chlorkupferoxyd verwandelt. Mit ätzendem Kali bildet es Kaliumchlorid und rothes Kupferoxydul. Übrigens beſteht das Kupferchlorür aus

		nach J. Davy
1 Äq.	Cu = 395,695	64
1 "	Cl = 221,325	36
	617,020	100

b) Kupferchlorid (Deutochlorid des Kupfers, ſalzſaures Kupferoxyd) wird im waſſerfreien Zuſtande durch Sättigung des Chlorürs mit Chlorgas erhalten. Gewöhnlich bereitet man es als Hydrat durch Auflöſung des Kupfers in Königswaſſer, oder des Kupferoxyds, oder deſſen Carbonats, in wäſſeriger Salzſäure. Das Salz kryſtalliſirt in ſchönen ſmaragdgrünen Nadeln, ſchmeckt ſehr ſcharf, iſt an der Luft zerfließlich, und nicht bloß in Waſſer, ſondern auch in Alkohol und Äther auflöslich. Die alkoholiſche Auflöſung brennt mit grüner Flamme. Wird die wäſſerige Auflöſung zur Trockne verdunſtet und der Rückſtand mäßig erhitzt; ſo ſchmilzt die Maſſe, und man erhält waſſerfreies Kupferchlorid mit bräunlich gelber Farbe, welches an der Luft

durch Waſſer-Anziehung bald wieder grün wird. Bei ſtärkerer Hitze entweicht Chlor, und es bleibt Kupferchlorür zurück. Das waſſerfreie Kupferchlorid abſorbirt das Ammoniakgas, und ſchwillt darin zu einer blauen pulverigen Maſſe auf, welche im Waſſer auflöslich iſt. Übrigens beſteht das Kupferchlorid aus

				nach J. Davy
1 Äq.	Cu	=	395,695	47
2 „	Cl	=	442,650	53
			838,345	100

Wird eine wäſſerige Auflöſung dieſes Salzes mit einem ätzenden Kali ſo zerſetzt, daß das Chlor davon nicht völlig geſättiget wird, ſo erhält man einen blaßgrünen Niederſchlag, welcher beim Erhitzen braun wird, und ein Chlorkupferoxyd im Zuſtande eines Hydrats iſt; gewöhnlich nennt man es baſiſches ſalzſaures Kupferoxyd. Ein ſolches Salz iſt auch das ſogenannte Salzkupfererz, welches in Chili vorkömmt. Auch das Braunſchweigergrün, welches als Mahlerfarbe gebräuchlich iſt, ſtellt ein ſolches Hydrat des Kupferchlorids in Verbinbindung mit Kupferoxyd dar; es wird dadurch bereitet, daß man 1 Theil Kupferfeilſpäne mit 2 Theilen Salmiak und einer hinreichenden Menge Waſſers zu einem Brei vermengt, und mehrere Tage lang dem Einfluſſe der atmoſphäriſchen Luft ausſetzt; das erzeugte grüne Pulver wird abgeſchlämmt und getrocknet.

Mit Brom verbindet ſich das Kupfer ganz auf analoge Weiſe wie mit Chlor; das Kupferbromür erſcheint als weißes Pulver, welches in der Rothglühhitze zu einer graubraunen Maſſe ſchmilzt, und nach Löwig aus 46,28 Proc. Cu und 53,72 Br. beſteht. In Salzſäure iſt es auflöslich. Mit Salpeterſäure wird es unter Entwicklung von Salpetergas in Bromid verwandelt, welches ſich

mit grüner Farbe auflöſt. Dieſes Kupferbromid erhält man am beſten durchs Auflöſen des Kupferoxyds in Hydrobromſäure oder des Metalls in derſelben unter Zuſatz von Salpeterſäure. Bei gehöriger Verdünnung iſt die Solution ſmaragdgrün, bei einem gewiſſen Zuſtande von Concentration wird ſie braun, und es bilden ſich darin grüne an der Luft zerfließliche Kryſtalle. Es iſt kaum möglich dieſes Kupferbromid gänzlich zu entwäſſern, denn beim Abdampfen des Hydrats entweicht ſehr leicht ein Antheil des Broms. Im waſſerfreien Zuſtande beſteht es nach Löwig aus 28,31 Proc. Cu und 71,69 Br.

Mit Jod verbindet ſich das Kupfer ebenfalls ſehr leicht, wenn es damit erhitzt wird. Tröpfelt man in eine concentrirte Auflöſung des ſchwefelſauren Kupferoxyds Jodkalium, ſo erhält man einen graulichen Niederſchlag von Kupferjodid, welcher durchs Auswaſchen mit Alkohol gereiniget werden kann, und durch Alkalien und alkaliſche Erden auf ähnliche Weiſe zerſetzt wird wie das Kupferchlorid.

Mit Fluor bildet das Kupfer

a) ein Fluorür, wenn Kupferoxydulhydrat mit Flußſäure übergoſſen wird, wobei es ſich zuerſt roth färbt und dann in der überſchüſſigen Säure auflöſt. Sammelt man es, bevor es ſich aufzulöſen vermag, auf einem Filter und wäſcht es mit Alkohol aus, ſo erſcheint das Kupferfluorür (flußſaures Kupferoxydul) als rothes Pulver, welches im Waſſer unauflöslich iſt, in der Hitze ſchmilzt, und ſchwarz wird, beim Erkalten aber wieder eine ſcharlachrothe Farbe annimmt, und aus $Cu\,F = 395{,}695\ Cu + 116{,}900\ F$ beſteht (Berzelius). Im trocknen Zuſtande iſt es luftbeſtändig, im feuchten hingegen verwandelt es ſich zuerſt in ein gelbes Fluorkupferoxyd, welches nach und nach grün wird.

b) Ein Kupferfluorid erhält man ſehr leicht als ein hellblaues in Waſſer ſchwer auflösliches Salz, wenn man kohlenſaures Kupferoxyd mit Flußſäure zerſetzt. Wird die wäſſerige Auflöſung dieſes Fluorids abgedampft, ſo bildet ſich eine blaue Salzkruſte, welche durch Behandlung mit Waſſer in eine ſaure Auflöſung und in ein unauflösliches grüngefärbtes baſiſches Salz zerſetzt wird. Das einfache Kupferfluorid beſteht nach Berzelius aus Cu$\underline{F}$ = 395,695 Cu + 233,800 F. Es verbindet ſich mit alkaliſchen und erdigen Fluoriden gerne zu kryſtalliſirbaren Doppelſalzen.

Mit Schwefel bildet das Kupfer zwei Verbindungen, welche dem Oxydule und dem Oxyde entſprechen.

a) Die niedrigere Schwefelungsſtufe, das Kupferſulfür (Halbſchwefelkupfer) findet ſich im Mineralreiche als Kupferglanz in metalliſch-glänzenden ſchwärzlichgrauen ſechsſeitigen Prismen und Pyramiden kryſtalliſirt. Künſtlich erhält man es durch Zuſammenſchmelzen eines Gemenges aus 2 Äq. Cu mit 1 Äq. S., oder, wenn man feine Kupferblättchen in erhitzten Schwefeldampf bringt, wobei die Vereinigung unter Feuer-Erſcheinung erfolgt, oder wenn man Kupferchlorür oder ein Kupferoxydulſalz mit Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt. Auch bildet ſich Kupferſulfür durchs Zuſammenſchmelzen des Schwefels mit Kupferoxyd. Es iſt ſchwärzlich, bleigrau wie das natürliche, leichter ſchmelzbar als Kupfer, und kann bei abgehaltener Luft eine beträchtliche Hitze aushalten, ohne ſeinen Schwefel zu verlieren. Es beſteht aus

		nach Berzelius		Vauquelin
2 Äq. Cu	=	791,390	79,62	78,69
1 „ S	=	201,165	20,38	21,31
		991,555	100,00	100,00

b) Das Kupferſulfurid (einfache Schwefelkupfer) erhält man durch Zerſetzung der Kupferoxydſalze durch Schwefelwaſſerſtoff; es entſteht ein braunſchwarzer flockiger Niederſchlag, welcher beim Trocknen grünlichſchwarz wird, und aus

1 Äq.	Cu	=	395,695	66,30	
1 „	S	=	201,165	33,70	
			596,860	100,00	beſteht.

Bei abgehaltener Luft erhitzt, verwandelt ſich dieſes Sulphurid in Kupferſulfür, indem ſich die Hälfte des Schwefels verflüchtiget. Mit Metallen zuſammengeſchmolzen bildet es zuſammengeſetzte Schwefelmetalle, wovon mehrere in der Natur vorkommen. Im feuchten Zuſtande der Luft ausgeſetzt, verwandelt ſich dieß Kupferſulfurid in ſchwefelſaures Kupferoxyd; durch Salpeterſäure wird es ſehr ſchnell oxydirt und unter Entwicklung von Schwefelwaſſerſtoff aufgelöſt. In Alkalien und Schwefelmetalloiden iſt es unauflöslich. Übrigens läßt ſich das einfache Schwefelkupfer auch mit Überſchuß von Schwefel verbinden, wenn man z. B. die Auflöſung eines Kupferſalzes mit einer Schwefelleberauflöſung zerſetzt; es entſteht ein brauner Niederſchlag, welcher beim Trocknen ſchwarz wird, und einen der Schwefelleber entſprechenden Überſchuß an Schwefel enthält; in kohlenſauren Alkalien iſt dieſe friſch präcipitirte noch feuchte Verbindung mit gelbbrauner Farbe auflöslich.

Mit Selen bildet das Kupfer zwei analoge Verbindungen wie mit Schwefel; das Selenür findet ſich natürlich, iſt ſtahlgrau, von dichtem Bruche, und ſehr leicht ſchmelzbar. Das Selenid durch Fällung des Kupfervitriols mittelſt Selenwaſſerſtoffgas erzeugt, fällt als ſchwarze Flocken nieder, die beim Trocknen dunkelgrau werden, und durch den Strich Metallglanz annehmen.

Mit Phosphor verbindet ſich das Kupfer ſehr leicht, wenn man mit glühenden Kupferfeilſpänen, oder auch mit erhitztem Kupferoxyde, bei abgehaltener Luft Phosphor in Berührung bringt, oder wenn gleiche Theile Kupferfeilſpäne und glaſige Phosphorſäure mit 1/16 Kohlenpulver bei abgehaltener Luft geglüht werden. Das Phosphorkupfer iſt graulichweiß, metalliſch-glänzend, hart, ſpröde und leichtflüſſiger als Kupfer, es enthält nach Margraf und Pelletier 75 bis 80 Proc. Kupfer und 25 bis 20 Phosphor. Wenn man es unter einer Glasdecke anhaltend ſchmilzt, ſo erhält man ein Phosphorkupfer, welches nach Berzelius nur 7,7 Proc. Phosphor enthält. Durch einen geringen Zuſatz von Phosphor wird das Kupfer ſo hart, daß es zu ſchneidenden Inſtrumenten geſchliffen werden kann, zugleich behält es ſeine urſprüngliche Kupferfarbe. Leitet man durch ein auflösliches Kupferſalz einige Zeit lang Phosphorwaſſerſtoffgas, ſo bildet ſich ein Phosphorkupfer als dunkelbrauner Niederſchlag, welcher getrocknet als ſchwarzes Pulver erſcheint, in trockner Luft und ſelbſt bei anfangender Glühhitze keine Veränderung erleidet, und nach Landgrebe 36,72 Proc. Phosphor enthalten ſoll; Heinr. Roſe erhielt aber durch Zerſetzung des Kupferchlorids mittelſt ſelbſtentzündlichen Phosphorwaſſerſtoffgas ein ähnliches Phosphorkupfer, welches nur 24,66 Proc. Phosphor auf 75,34 Kupfer enthielt. Durch Zerſetzung des Kupferchlorürs mittelſt Phosphorwaſſerſtoffgas ein Phosphorkupfer, welches 13,39 Proc. Phosphor auf 86,61 Kupfer enthielt. In feuchter Luft wird das Phosphorkupfer ſchwarz und nach und nach zu phosphorſaurem Kupferoxyd oxydirt.

Mit Kohlenſtoff ſcheint das Kupfer in dem ſogenannten übergaren Kupfer, welches blaßgelblichroth und faſerig iſt, verbunden zu ſeyn. (Vivian).

Mit Kohlenſtickſtoff (Kyan) bildet das Kupfer wie das Eiſen, zwei Verbindungsſtufen, nämlich:

a) ein Kupferkyanür (blauſaures Kupferoxydul), welches durch Behandlung des Kupferoxydul-Hydrats mit Hydrokyanſäure entſteht, weiß iſt, vom ätzend. Ammoniak zu einer ungefärbten und von der Salzſäure zu einer gelben Flüſſigkeit aufgelöſt wird. Dieſes Kupferkyanür bildet ſich auch aus Kupferchlorür durch Behandlung mit Kyankalium (blauſaurem Kali). Beim Erhitzen ſchmilzt es zu einer bräunlichen Maſſe. Mit andern Kyanmetallen und Metalloiden verbindet es ſich auf ähnliche Weiſe wie das Eiſenkyanür.

b) Ein Kupferkyanid (blauſaures Kupferoxyd) erhält man durch Behandlung des Kupferoxydhydrats mit Hydrokyanſäure als gelben im Waſſer unauflöslichen, aber in Salzſäure auflöslichen Niederſchlag; auch aus einem auflöslichen Kupferoxydſalze mittelſt Kyankalium läßt ſich das Kupferkyanid als bräunlichgelber Niederſchlag fällen. Vom Kyankalium wird dieſes Kupferkyanid zu einer hellgelben Flüſſigkeit aufgelöſt, welche beim Abdampfen ein Kaliumkupferkyanid in gelben durchſichtigen prismatiſchen Kryſtallen von einem bittern metalliſchen Geſchmack liefert. Dieſes Salz wird von Alkalien nicht verändert, aber Säuren ſchlagen daraus Kupferkyanid nieder; ſetzt man die Säure im Überſchuß zu, ſo löſt ſie den Niederſchlag unter Entwicklung von Blauſäure wieder auf. Mit Metallſalzen bildet das Kaliumkupferkyanid Niederſchläge von Doppelkyanüren, indem das Kalium an die Stelle des aufgelöſt geweſenen Metalls tritt, ſo werden die Eiſenoxydulſalze grüngelb, die Mangan-, Zink- und Wismuthſalze hellgelb, Blei und Gold grün, Silber ſchwarzbraun gefällt. Alle dieſe Niederſchläge ſind in Säuren unter Entwicklung von Blauſäure auflöslich.

Ein Kyaneiſenkupfer (eiſenblauſaures Kupfer) bildet ſich als ſchöner braunrother Niederſchlag, wenn man ein Kupferſalz mit Kaliumeiſenkyanid (eiſenblauſaurem Kali) zuſammenbringt.

Mit Schwefelkyan bildet das Kupfer zwei Verbindungen.

a) im Kupferſulfokyanür (ſchwefelblauſaures Kupferoxydul) als weißen in Waſſer und Säuren unauflöslichen Niederſchlag, wenn man das Hydrat des Kupferoxyduls mit Schwefelkyankalium digerirt, und

b) ein Kupferſulfokyanid (ſchwefelblauſaures Kupferoxyd) als eine gelbgrüne Auflöſung, wenn man Kupferoxydhydrat mit Schwefelblauſäure behandelt. Kupferchlorür, Zinnchlorür, ſchwefelichte Säure u. ſ. w. ſchlagen daraus weißes Kupferſulfokyanür nieder.

Mit Waſſerſtoff verbindet ſich nach Lampadius eine geringe Menge Kupfer, wenn man Hydrogengas über weißglühendes Kupfer leitet, denn das Gas erhält dadurch die Eigenſchaft mit grüner Flamme unter Abſatz von Kupferoxydul zu brennen.

Mit Azotwaſſerſtoff geht das Kupfer eine eigene Verbindung ein, welche bisher noch nicht hinreichend unterſucht iſt; leitet man nämlich durch eine glühende mit Kupferfeilſpänen gefüllte Röhre bei abgehaltener atmoſphäriſcher Luft Ammoniakgas, ſo wird es vom Kupfer zum Theil abſorbirt, das Metall nimmt etwas am Gewichte zu, verliert an Dehnbarkeit und Dichte, und erlangt eine helle Farbe, ohne ſeinen Glanz zu verlieren; an der Luft wird es blau, indem ſich Kupferammoniak bildet. Despretz hat gefunden, daß auch andere Metalle z. B. Eiſen, auf dieſe Weiſe mit Ammoniakgas behandelt, an Cohäſion, Dichte und Verhalten zum Lichte eine Veränderung erleiden, ohne mit Beſtimmtheit ſagen zu können, auf was ſich dieſe Veränderung gründet.

Mit Metallen verbindet ſich das Kupfer ſehr leicht, und mehrere dieſer Legirungen beſitzen ſchätzbare Eigenſchaften. Wolfram bildet damit ein bräunlichkupferrothes Metallgemiſch (De Luyart). — Molybdän giebt mit einem Überſchuß an Kupfer eine blaßkupferrothe dehnbare Legirung (Hielm) — eben ſo das Mangan. — Arſenik giebt damit eine ſehr ſchöne ſilberweiße jedoch ſpröde und an der Luft leicht anlaufende Verbindung, welche unter dem Namen Weißkupfer, weißer Tomback bekannt iſt (S. 385), und vorzüglich für Pferd- und Kutſchenverzierungen häufig verarbeitet wird. Gewöhnlich werden Kupferfeilſpäne mit arſenichter Säure und Kohlenpulver unter einer Glasdecke zuſammengeſchmolzen, und ſo lange im Fluſſe erhalten bis die Legirung eine ſchöne ſilberweiße Farbe angenommen hat; der Überſchuß an Arſenik verdampft in der Schmelzhitze. — Mit Antimon bildet das Kupfer eine ſpröde feinblätterige Legirung von violetter Farbe. Eben ſo mit Tellur. — Auch mit Wismuth giebt es eine ſpröde, blätterige blaßrothe Verbindung. — Mit Eiſen läßt ſich das Kupfer ſchwierig zuſammenſchmelzen; die Legirung iſt grau, wenig dehnbar, ſtrengflüſſig und ſelbſt bei einem Gehalte von nur 1/10 Eiſen magnetiſch. — Die Legirung des Kupfers mit Zink gehört zu den bekannteſten und ſchätzbarſten (§. 281.); ſie iſt ſchöner, geſchmeidiger, an der Luft unveränderlicher, ſchmelzbarer und für Gußwaaren tauglicher als reines Kupfer; dieſe Eigenſchaften beruhen auf einer beſondern Affinität zwiſchen beiden Metallen. Zur Gelbkupfer- (Meſſing) Fabrikation wird gewöhnlich nicht metalliſches Zink, ſondern das Oxyd deſſelben (Galmei oder Ofenbruch, auch wohl geröſtete Zinkblende) genommen, je nach der Reinheit des Galmei und nach der Farbe, welche das Meſſing erhalten ſoll, nimmt man auf 3 bis 4 Thle Kupfer 4 bis 5 Galmei nebſt der Hälfte ſeines Gewichts Kohlenpulver, und

erhitzt das ſchichtenweiſe eingetragene Gemenge im Schmelztiegel bis zum gehörigen Schmelzen des Metalls. Eiſenhaltiger Galmei giebt ein ſprödes, an Farbe unanſehnliches Meſſing. Flittergold, Tomback, Semilor, oder Mannheimergold, Pinſchbeck (Pinchbak), Prinzmetall u. ſ. w. ſind ähnliche Legirungen, worin 100 Theile Kupfer mit 40 bis 50 Theilen Zink verbunden ſind. Ein Zuſatz von Mangan ertheilt der Legirung eine blaße Farbe; eine Verbindung von 100 Kupfer mit 40 Zink und 34 bis 35 Mangan iſt ſilberweiß und in trockner Luft ziemlich beſtändig, läuft aber in feuchter Luft bräunlich an. — Mit Zinn bildet das Kupfer gleichfalls ſehr bekannte und ſchätzbare Verbindungen (§. 393.). 100 Theile Kupfer geben mit 5 Theilen Zinn eine goldgelbe harte und geſchmeidige Bronce, welche Chryſochalk genannt wird. Das Aes der Alten, unſer Kanonenmetall und die Glockenſpeis enthalten auf 100 Kupfer 10 bis 15 Zinn, die Legirung iſt gelb, beträchtlich hart und klingend aber wenig geſchmeidig. Eine Verbindung von 100 Kupfer mit 16 bis 17 Zinn beſitzt die größte Härte und Dichtigkeit und iſt von den Alten zu ſchneidenden und ſtechenden Inſtrumenten verarbeitet worden. 100 Kupfer mit 20 bis 25 Zinn zuſammengeſchmolzen geben ebenfalls eine ſehr harte und klingende, jedoch ſpröde und feinkörnige Legirung von gelbgrauer Farbe. Eine Verbindung von 100 Kupfer mit 33 bis 34 Zinn iſt röthlichweiß, ſehr ſpröde und von 8,879 ſpec. Gew., 100 Kupfer mit 50 Zinn geben das ſogenannte Spiegelmetall, welches eine gute Politur annimmt, eine ſtahlgraue Farbe und beträchtliche Härte beſitzt; um es weiß zu machen, wird Arſenik beigeſetzt. Eine Legirung von 100 Kupfern mit 100 Zinn iſt bläulichweiß wie Zink, und nicht ſehr hart. — Mit Kadmium bildet das Kupfer ein hellgelblichweißes ſprödes Metallgemiſch (Stromeyer). — Mit Blei zuſammen=

geſchmolzen wird das Kupfer röthlichgrau und ſpröde oder wenig dehnbar. Mit Nickel bildet es eine röthlichweiße ſehr brauchbare Legirung (§. 289.) — Queckſilber haftet zwar leicht auf einer blanken Kupferfläche, und ertheilt ihm eine ſilberweiße Farbe, allein es iſt etwas ſchwierig fein zertheiltes Kupfer vollkommen zu amalgamiren. — Silber und Gold gewinnen durch einen Zuſatz von Kupfer an Härte, ohne an Schönheit bedeutend zu verlieren. — Platin giebt mit Kupfer eine blaßgelbe dehnbare Legirung.

§. 287.

Kupferoxydul, Protoxyd des Kupfers,

(Cu = 891,390.)

Man erhält es am beſten aus dem Kupferchlorür durch Zerſetzung deſſelben bei abgehaltener Luft durch eine wäſſerige Auflöſung des kohlenſauren Kali; das Oxydul ſcheidet ſich im Zuſtande eines Hydrats als pomeranzengelbes Pulver aus, welches in der Hitze ſein Waſſer verliert, und eine rothe Farbe annimmt. Wenn man 5 Theile Kupferoxyd mit 4 Theilen feinen Kupferfeilſpänen oder präcipitirten reguliniſchen Kupfers mengt, und bei abgehaltener Luft glüht, oder wenn man dünne Kupferbleche mit feinzerriebenem Kupferoxyde auf einander ſchichtet und im bedeckten Tiegel einer angemeſſenen Glühhitze ausſetzt, ſo erhält man ebenfalls waſſerfreies Kupferoxydul als bräunlichrothes Pulver. Auf Kupferhammerwerken wird das Kupfer dadurch mit Oxydul bedeckt und vor weiterer Veränderung geſchützt, daß man es mit Eiſenoxyd (Röthel), in Waſſer gerührt, überſtreicht und hierauf bis zu einem gewiſſen Grade erhitzt. Im Mineralreiche kömmt das Kupferoxydul (Rothkupfererz) in ſchönen Octaedern und Würfeln mit verſchiedenen Abänderungsflächen von

5,749 ſpec. Gew. und einer bräunlichkochenillrothen Farbe vor. Es beſteht aus

	nach Berzelius		Chenevix
2 Äq. Cu =	791,390	88,78	88,5
1 „ O =	100,000	11,22	11,5
	891,390	100,00	100,0

Zu Säuren hat das Kupferoxydul nur eine ſchwache Verwandtſchaft, es nimmt ſehr leicht noch einen Antheil Sauerſtoff auf und verwandelt ſich in Kupferoxydulſalze. Es ſind nur wenige Oxydulſalze, welche bisher unterſucht worden ſind.

Schwefelichtſaures Kupferoxydul bildet ſich, wenn wäſſerige ſchwefelichte Säure mit Kupferoxyd, oder wenn ſchwefelichtſaures Kali mit ſchwefelſaurem Kupferoxyd behandelt wird. Das Sulfit des Kupferoxyduls fällt als kleine dunkelrothe kaum lösliche Kryſtalle nieder, welche nach Chevreul aus 56,82 Proc. $\underline{Cu}$, 32,18 $\ddot{S}$ und 11,00 $\dot{H}$ beſtehen; mit Waſſer gekocht zerſetzen ſie ſich in ſchwefelichtſaures Gas und ſchwefelſaures Kupferoxyd.

Schwefelſaures Kupferoxydul wird als ſchwarzes Pulver erhalten, wenn man reines Kupfer mit concentrirter Schwefelſäure behandelt, wobei ſich ſchweflichte Säure entwickelt, und ſchwefelſaures Kupferoxyd, nebſt ſchwefelſaures Kupferoxydul gebildet wird; letzteres bleibt als ſchwarzes Pulver zurück (*Berzelius*).

Selenichtſaures Kupferoxydul erhält man als weißes in Waſſer unauflösliches Pulver, durch Digeſtion des Kupferoxydulhyrdats mit wäſſeriger ſelenichter Säure.

Kohlenſaures Kupferoxydul wird nach *Colin* erhalten, wenn eine Auflöſung von Kupferchlorür in Salzſäure in eine Solution von kohlenſaurem Natron ge-

tröpfelt wird; es entſteht ein gelber Niederſchlag, der im luftleeren Raume über Schwefelſäure getrocknet, und bei abgehaltener Luft aufbewahrt werden muß.

Eſſigſaures Kupferoxydul ſublimirt ſich als eine weiße voluminöſe ſchneeähnliche Maſſe, wenn eſſigſaures Kupferoxyd in einer Retorte erhitzt wird. An der Luft zieht es ſchnell Sauerſtoff an und wird grün.

Im Ammoniak iſt das Kupferoxydul mit gelblicher Farbe auflöslich; bei einem geringen Oxydulgehalte erſcheint die Flüſſigkeit völlig ungefärbt. Man erhält dieſe Solution, wenn man eine Auflöſung des Kupferoxyds in Ammoniak-Liquor in einer luftdicht verſchloſſenen Flaſche mit Kupferfeilſpänen in Berührung ſetzt, wobei der im Oxyde vorhandene Sauerſtoff noch ein Atom Metall aufnimmt. An der Luft nimmt die Solution ſehr bald eine blaue Farbe an, welche aber wieder verſchwindet, ſobald ſie bei abgehaltener Luft mit metalliſchem Kupfer in Berührung geſetzt wird.

Mit Glasflüſſen bildet das Kupferoxydul bei abgehaltener Luft in der Reductionsflamme ein rubinrothes Glas, welches aber beim Zutritt der Luft geſchmolzen ſehr leicht eine grüne Farbe annimmt, indem ſich das Oxydul in Oxyd verwandelt.

§. 288.

Kupferoxyd, Deutoxyd des Kupfers ($\dot{C}u$ = 495,695).

Es findet ſich in der Natur als Kupferſchwärze, und bildet ſich ſehr leicht als Kupferhammerſchlag beim Glühen des Kupfers unter Zutritt der Luft. Als feines Pulver erhält man es durchs Ausglühen des kohlenſauren und ſalpeterſauren Kupferoxyds. Es iſt bräunlich

ſchwarz, in der Weißglühhitze ſchwer ſchmelzbar, und durch brennbare Körper leicht reducirbar. Es beſteht aus

		nach Berzelius		Prouſt	Gay-Luſſac
1 Äq. Cu	=	395,695	79,825	80	80,28
1 „ O	=	100,000	20,175	20	19,72
		495,695	100,000	100	100,00

Mit Waſſer bildet es ein ſchönes himmelblaues Hydrat, welches man erhält, wenn ein Kupferſalz mit einem fixen Alkali oder einer alkaliſchen Erde, die mit der Säure des Salzes ein auflösliches Salz bildet, zerlegt wird; man muß aber das Fällungsmittel im Überſchuſſe zuſetzen, weil ſonſt ein baſiſches Kupferſalz erhalten wird. Dieſes Kupferoxydhydrat verliert ſein Waſſer ſchon bei der Hitze des kochenden Waſſers, und verwandelt ſich in ſchwarzes Kupferoxyd.

Mit Säuren bildet das Kupferoxyd größtentheils in Waſſer auflösliche kryſtalliſirbare, blaue und grüne Salze, welche bei Entziehung des Kryſtallwaſſers weiß werden. Die meiſten im Waſſer unauflöslichen Kupferoxydſalze beſitzen überſchüſſige Baſis, und werden durch Säurezuſatz auflöslich. Übrigens haben die Kupferſalze, ſelbſt wenn ſie zu den unauflöslichen gehören, ſo wie auch das Kupferoxydhydrat, einen ſehr widerlichen Metallgeſchmack; ſie werden durch Phosphor, Eiſen, Zink, Kadmium, Zinn, Kobalt, und Blei ſo zerſetzt, daß ſich metalliſches Kupfer als kupferrothes Pulver daraus niederſchlägt; die reinen und kohlenſauren fixen Alkalien geben damit hellblaue und hellgrüne Niederſchläge, Kalium-Eiſenkyanid erzeugt damit einen braunrothen, Galläpfel-Tinctur einen braunen, Schwefelwaſſerſtoff und Schwefelammonium einen braunſchwarzen Niederſchlag.

Zu den in Waſſer auflöslichen Kupferoxydſalzen gehören folgende:

Schwefelſaures Kupferoxyd, (Kupfervitriol, blauer Vitriol); man bereitet es durch Auflöſung des Kupfers in erhitzter Schwefelſäure, welche mit der Hälfte des Gewichts Waſſer verdünnt iſt; es entwickelt ſich dabei ſchwefelichtſaures Gas. Das Salz kryſtalliſirt aus der gehörig mit Waſſer verdünnten Auflöſung in anſehnlichen, laſurblauen, geſchobenen, vierſeitigen Prismen mit einigen Abänderungsflächen, und iſt bei mittlerer Temperatur in 3 bis 4 Theilen Waſſer auflöslich, vom kochenden Waſſer bedarf es kaum ſein gleiches Gewicht. In feuchter Luft erleidet es keine Veränderung, in trockner hingegen verwittert es oberflächlich und bedeckt ſich mit einem weißen Pulver. Der Kupfervitriol beſteht aus

		nach Berzelius		Proust	Thomſon
1 Äq.	$\dot{Cu}$ =	495,695	32,13	32	32
1 „	$\dddot{S}$ =	501,165	31,57	33	32
5 „	$\dot{\bar{H}}$ =	562,400	36,30	35	36
		1559,260	100,00	100	100

Übrigens iſt noch zu bemerken, daß der Kupfervitriol auch natürlich in Grubenwäſſern aufgelöſt vorkömmt, und überdieß im Großen dargeſtellt wird, z. B. dadurch, daß man altes Kupfer zum Glühen erhitzt, dann durch Schwefel in Schwefelkupfer verwandelt, dieſes hierauf neuerdings unter Zutritt der Luft glüht um das Ganze zu oxydiren, endlich mit Waſſer auslaugt u. ſ. w.

Wird das ſchwefelſaure Kupferoxyd bis zu 40° erhitzt, ſo verliert es allmählig ſein Kryſtallwaſſer und zerfällt zu einem weißen Pulver. In der Glühhitze wird auch die Schwefelſäure fortgetrieben.

Das ſchwefelſaure Kupferoxyd kann noch größere Mengen Oxyd aufnehmen, um damit baſiſche Sulfate zu bilden. Ein ſolches erhält man z. B., wenn eine Auflöſung von Kupfervitriol mit etwas ätzendem Kali verſetzt

oder mit Zinkoxyd gekocht wird, ſo daß ein grüner Niederſchlag entſteht, welcher im Waſſer unauflöslich iſt, und nach *Berzelius* 64,22 Proc. $\dot{Cu}$ au; 21,28 $\dddot{S}$ u. 14,50 $\dot{H}$ alſo 3 Äq. Baſis auf 1 Äq. Säure enthält, mithin ein *Drittelſulfat des Kupferoxyds* iſt. Ein *Halbſulfat* erhält man nach *Thomſon* durch Digeſtion einer Solution von 1 Äq. Kupfervitriol mit 1 Äq. Kupferoxyd; auch dieſes baſiſche Kupferſulfat iſt grün und im Waſſer unauflöslich. *Hünefeld* fand, daß dieſes Salz in einer gewiſſen Menge Kupfervitriols auflöslich iſt, und damit ein hellblaues Salz bildet, welches vielleicht auf 3 Äq. $\dot{Cu}$ 2 Äq. $\dddot{S}$ enthält.

Hypoſchwefelſaures Kupferoxyd wird durch Zerſetzung des Kupfervitriols mit hypoſchwefelſaurem Baryt erhalten; es kryſtalliſirt in kleinen Prismen, iſt in Waſſer ſehr leicht löslich, aber nicht im Alkohol, und enthält nach *Heeren* 26,43 Proc. Kupferoxyd, 48,10 Hypoſchwefelſäure, und 25,47 Waſſer. Wird dieſes Salz mit etwas Ammoniak verſetzt, ſo bildet ſich ein baſiſches hypoſchwefelſaures Kupferoxyd als ſpangrüner kryſtalliniſcher in Waſſer ſchwer löslicher Niederſchlag, welcher nach *Heeren* 60,36 Proc. Kupferoxyd 27,35 Säure und 12,29 Waſſer enthält.

Ein *ſchwefelichtſaures* und *hypoſchwefelichtſaures Kupferoxyd* kennen wir nicht.

Salpeterſaures Kupferoxyd (Kupferſalpeter) bildet ſich ſehr leicht (durch Auflöſung des Kupfers in Salpeterſäure und Abdampfen der Solution) in ſchönen laſurblauen Nadeln oder Prismen, welche ſehr ätzend, an der Luft zerfließlich und in Waſſer ſehr leicht auflöslich ſind; auch vom Alkohol wird dieſes Salz aufgelöſt. Auf glühende Kohlen geworfen verpufft es nur ſchwach. Wickelt man es ſchnell und feſt in Staniol, ſo erfolgt unter Ent-

wicklung von Salpetergas und ſalpetriger Säure eine ſo raſche Oxydation des Zinns, daß die Maſſe bisweilen an einzelnen Puncten zu glühen anfängt, beſonders wenn das Ganze an einen warmen Ort gelegt wird. Das ſalpeterſaure Kupferoxyd ſchmilzt übrigens bei gelinder Wärme ſehr leicht, verliert in der Hitze nach und nach ſeine Salpeterſäure und hinterläßt endlich ſchwarzes Kupferoxyd.

Bei gelinder Hitze bildet ſich durch Verflüchtigung des größern Antheils der Säure ein baſiſches Nitrat als grünes in Waſſer unauflösliches Pulver, welches man auch erhält, wenn dem einfachen Nitrate ein Theil der Säure durch Zuſatz eines Alkali entzogen wird; es enthält nach Prouſt und Berzelius 66 bis 67 Proc. Kupferoxyd, 16 bis 18 Salpeterſäure, und 15 bis 17 Waſſer; es berechnen ſich alſo 5 Äq. Baſis auf 1 Äq. Säure, mithin wird dieſes Salz auch ein Fünftelnitrat des Kupferoxyds genannt.

Chlorſaures Kupferoxyd. Durch Auflöſung des Kupferoxyds in wäſſeriger Chlorſäure erhält man nach Vauquelin ein grünes kryſtalliſirbares und an der Luft zerfließliches Salz. Übrigens iſt das Kupferoxydhydrat auch im wäſſerigen Chlor zu einem Chlorkupferoxyd auflöslich.

Bromſaures Kupferoxyd iſt ebenfalls in Waſſer leicht auflöslich (Löwig).

Jodſaures Kupferoxyd. Jodſäure und jodſaures Kali geben mit einer Solution vom ſchwefelſaurem Kupferoxyd erſt nach mehrern Stunden einen weißen Niederſchlag (Pleiſchl).

Eſſigſaures Kupferoxyd erhält man durchs Auflöſen des Kupferoxyds oder des gemeinen Grünſpans in Eſſigſäure; es kryſtalliſirt in dunkelgrünen vierſeitigen Prismen mit rhomb. Baſis und mit 2 Zuſchärfungsflächen; in trockner Luft verwittert es oberflächlich; vom Waſſer

wird es etwas ſchwierig aufgelöſt, indem es davon bei mittlerer Temperatur 14 und vom kochenden Waſſer 5 bis 6 Theile nöthig hat, vom Alkohol wird es noch ſchwieriger aufgelöſt. Es beſteht aus

		nach Ure	Phillips	Berzelius
1 Äq. Kupferoxyd	= 495,695	39,6	39,2	39,29
1 » Eſſigſäure	= 643,190	52,0	49,2	60,71
1 » Waſſer	= 112,480	8,4	11,6	
	1251,365	100,0	100,0	100,00

Dieſes einfache Kupferacetat wird im Großen fabricirt, und unter dem Namen kryſtalliſirter oder deſtillirter Grünſpan verkauft. Beim Erhitzen in einer Retorte giebt es zuerſt Waſſer, dann Eſſigſäure und etwas Pyroeſſigäther von ſich, zuletzt ſublimirt ſich eſſigſaures Kupferoxydul, und im Rückſtande bleibt ein Gemenge von Kupfer und Kohle, welches 32 bis 36 Procent beträgt. Wird das eſſigſaure Kupferoxyd in offener Luft erhitzt, ſo entzündet es ſich und brennt mit einer ſchönen grünen Flamme. Wird eine Auflöſung deſſelben mit Zucker oder Honig gekocht, ſo ſchlägt ſich Kupferoxydul in Verbindung mit Kohlenſtoff und Waſſerſtoff als rothes oder gelbes Pulver nieder, woraus ſich bei Einwirkung der Sonnenſtrahlen reguliniſches Kupfer ausſcheidet.

Auſſer dieſem einfachen eſſigſauren Kupferoxyde unterſcheidet Berzelius noch folgende vier baſiſche Acetate:

a) Grünſpan (halbeſſigſaures Kupferoxyd); dieſes Salz wird hauptſächlich in Frankreich bereitet, indem man Kupferplatten zwiſchen ſauer gewordene Weintreſtern ſchichtet, nach einiger Zeit herausnimmt und unter öfterm Befeuchten mit Waſſer oder Eſſig oder einer Auflöſung von eſſigſaurem Kupfer dem Einfluſſe der Luft ausſetzt. Der reine Grünſpan beſteht aus zarten grünlichblauen ſeidenartigglänzenden Kry-

ſtallſchuppen und Nadeln, er beſitzt einen ſchwachen Eſſiggeruch und widerlichen Kupfergeſchmack; bei ſchwachem Erwärmen verliert er etwas Waſſer und nimmt ein ſchöne grüne Farbe an. Durch Behandlung mit Waſſer löſen ſich davon etwa 43 Prozent Zweidrittel-Acetat des Kupferoxyds auf, und im Rückſtande bleibt Kupferoxydhydrat nebſt einigen verunreinigenden Theilen aus den Weintreſtern. Man kann alſo den Grünſpan entweder für eine Verbindung des Zweidrittel-Acetats mit Kupferoxydhydrat, oder für ein Halbacetat anſehen, beſtehend aus

			nach Berzelius	nach Phillips
2	Äq.	Kupferoxyd	= 43,34	43,25
1	•	Eſſigſäure	= 27,45	28,30
6	•	Waſſer	= 29,21	28,45
			100,00	100,00

Wenn man eine wäſſerige Grünſpan-Auflöſung der freiwilligen Verdampfung überläßt, ſo bilden ſich feine bläuliche Kryſtalle, welche

b) ein Zweidritteleſſigſaures Kupferoxyd ſind. Dieſes Salz bildet ſich auch, wenn eine concentrirte kochende Auflöſung des einfachen Acetats mit ſehr kleinen Antheilen ätzend. Ammoniak vermiſcht wird, ſo lange als ſich der entſtehende Niederſchlag beim Schütteln wieder auflöſt; beim Abkühlen der Flüſſigkeit ſetzt ſich das Zweidrittelacetat als blaues Magma ab, welches man mit Alkohol auswäſcht und trocknet. Es iſt in Waſſer löslich und enthält nach Berzelius 43,24 Proc. Kupferoxyd, 37,14 Eſſigſäure und 19,62 Waſſer; es berechnet ſich alſo als eine Verbindung von 3 Äq. Baſis auf 2 Äq. Säure und 6 Äq. Waſſer.

c) Dritteleſſigſaures Kupferoxyd bildet ſich, wenn Kupferoxydhydrat mit einfachem Kupferacetat di-

gerirt wird, oder wenn man Grünſpan mit kaltem Waſſer auszieht, wobei das Drittelacetat im Rückſtande bleibt; auch erhält man es bei Behandlung des einfachen Kupferacetats mit einer geringen Menge Ammoniak bis eine grüne Gallerte entſteht, welche man zuerſt mit Waſſer dann mit Alkohol auswäſcht. Dieſes Drittelacetat iſt ein hellgrünes in Waſſer unauflösliches Pulver, welches nach Berzelius 64,32 Proc. Kupferoxyd 27,33 Eſſigſäure und 7,35 Waſſer, mithin 3 Äq. Baſis auf 1 Äq. Säure enthält.

d) Überbaſiſches eſſigſaures Kupferoxyd bildet ſich, wenn das in Waſſer lösliche Zweidrittelacetat mit Waſſer verdünnt erhitzt wird; es ſcheidet ſich als braune Flocken aus, welche aus 92,3 Proc. Kupferoxyd 2,45 Eſſigſäure und 5,25 Waſſer beſtehen (Berzelius).

Ameiſenſaures Kupferoxyd kryſtalliſirt in grünlichblauen durchſichtigen Tafeln von 1,815 ſpec. Gew., welche in trockner Luft etwas verwittern, bei mittlerer Temperatur in 8 bis 9 Theilen Waſſer mit blauer Farbe auflöslich ſind, und vom Alkohol (zu 86 Proc.) 400 Theile zur Auflöſung bedürfen. Dieſes Salz enthält nach Gehlen und Göbel 35,5 bis 35,8 Proc. Baſis und 64,5 bis 64,2 Säure nebſt Waſſer.

Es unterſcheidet ſich vom eſſigſauren Kupferoxyd auch dadurch, daß es in einer Retorte erhitzt, Kohlenwaſſerſtoff und Kohlenſaures Gas von ſich giebt, und reines, nicht mit Kohle gemengtes Kupfer zurückläßt. Übrigens kann dieſes einfache ameiſenſaure Kupferoxyd auch einen Überſchuß an Baſis aufnehmen, und damit ein ſchwerlösliches Salz bilden.

Weinſteinſaures, pyroweinſteinſaures, citronenſaures, bernſteinſaures, und benzoe-

zoeſaures Kupferoxyd gehören zu den in Waſſer auflöslichen kryſtalliſirbaren Salzen. Auch das äpfelſaure Kupferoxyd iſt auflöslich, konnte aber noch nicht kryſtalliniſch dargeſtellt werden; es trocknet blos zu einer grünen firnißähnlichen Maſſe ein.

Zu den in Waſſer unauflöslichen Kupferſalzen gehören folgende:

Phosphorſaures Kupferoxyd fällt als bläulichgrünes Pulver nieder, beim Vermiſchen eines einfachen auflöslichen Kupferſalzes mit einem einfachen alkaliſchen Phosphate; die davon abfiltrirte Flüſſigkeit reagirt ſauer, woraus man zu ſchließen berechtiget iſt, daß der Niederſchlag ein baſiſches Phosphat iſt; es enthält nach Chenevix 49,5 Proc. Baſis 35 Säure und 15,5 Waſſer. In Phosphorſäure, Salpeterſäure ꝛc. iſt es auflöslich. Beim Erhitzen wird es unter Waſſerverluſt braun; mit Kohle geglüht, verwandelt es ſich in Phosphorkupfer. Übrigens kommen im Mineralreiche noch 2 andere baſiſche Phosphate in grünen Kryſtallen vor, wovon das eine nach Berthier 63,9 und das andere (Pſeudomalachit) nach Lunn 62,84 Proc. Kupferoxyd enthält.

Boraxſaures Kupferoxyd wird mittelſt Boraxſolution als blaßgrünes Pulver gefällt, welches in freier Boraxſäure auflöslich iſt, und in der Glühhitze zu einem grünen undurchſichtigen Glaſe ſchmilzt.

Kohlenſaures Kupferoxyd. Wenn man ein einfaches Kupferſalz, z. B. Kupfervitriol mit einfachem kohlenſauren Kali oder Natron fällt, ſo erhält man einen blaßgrünen Niederſchlag, welcher immer ein baſiſches Carbonat darſtellt und unter dem Namen Mineralgrün bekannt iſt, auch als Malachit prismatiſch kryſtalliſirt in der Natur vorkömmt. Dieſes Salz enthält

		nach Phillipps natürl.	Klaproth natürl.	Vauquelin natürl.	Berzelius künſtl.
2 Äq. $\dot{Cu}$	= 991,390	72,2	70,5	70,00	71,70
1 „ $\ddot{C}$	= 276,437	18,5	18,0	21,25	19,73
1 „ $\dot{H}$	= 112,480	9,3	11,5	8,75	8,57
	1380,307	100,0	100,0	100,00	100,00

Durch anhaltendes Kochen mit Waſſer verliert dieſes Carbonat ſeinen Waſſergehalt, und wird ſchwarz oder dunkelbraun.

Im Mineralreiche findet ſich auch ein ſehr ſchön laſurblaues, kohlenſaures Kupferoxyd in Prismen kryſtalliſirt, und iſt unter dem Namen Kupferlaſur oder Mineralblau bekannt. Es beſteht aus

		nach Phillips	Klaproth	Vauquelin
3 Äq. $\dot{Cu}$	= 1487,085	69,08	70	68,75
2 „ $\ddot{C}$	= 552,874	25,46	24	25,00
1 „ $\dot{H}$	= 112,480	5,46	6	6,25
	2152,439	100,00	100	100,00

Dieſes ſchöne Mineral kann alſo auch als eine Verbindung von Carbonat mit Hydrat des Kupferoxyds angeſehen werden.

Oxalſaures Kupferoxyd; ein hellbläulichgrüner Niederſchlag, in freier Oxalſäure auflöslich.

Honigſteinſaures, ſchleimſaures, kampferſaures und kyanſaures Kupferoxyd gehören ebenfalls zu den in Waſſer unauflöslichen oder wenigſtens ſehr ſchwer auflöslichen Kupferſalzen. Eben ſo das

Gallusſaure und tanninſaure Kupferoxyd, welche als braungelbe Niederſchläge erſcheinen.

Das fettſaure (ölſaure, margarinſaure rc.) Kupferoxyd iſt ebenfalls in Waſſer unauflöslich, wird aber von Fetten und Ölen ſo wie auch vom Alkohol auf-

gelöſt. Es iſt bemerkenswerth, daß die fetten Öle nicht nur das Kupferoxyd auflöſen, ſondern das metalliſche Kupfer zur Oxydation und Auflöſung disponiren; die ölige Solution des Kupferoxyds beſitzt eine grüne Farbe. Auch das ſchmelzende Wachs und ſelbſt einige Harze und ätheriſche Öle wirken auflöſend auf das Kupferoxyd.

Es giebt noch verſchiedene andere organiſche Subſtanzen, welche beſonders auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft das Kupferoxyd aus ſeinen Auflöſungen fällen, indem ſie damit unauflösliche Verbindungen eingehen, z. B. der Eiweißſtoff, Käſeſtoff, die Pfanzengallerte (Pektisſäure), das Ulmin (Humusſäure) u. ſ. w.

Zu den in Waſſer unauflöslichen Kupferoxydſalzen gehören ferner noch folgende:

Kieſelſaures Kupferoxyd (Kupferſilicat) kömmt als Dioptas, (Kupferſmaragd) in grünen glasartigglänzenden Prismen kryſtalliſirt oder auch derb (als Kieſelmalachit) vor, und enthält 54 Proc. $\dot{C}u$, 22 Si und 24 $\dot{H}$. Wird auflösliches Kaliſilicat mit einem Kupferſalze zuſammengebracht, ſo erhält man ein blaues gallertartiges Kupferſilicat. Auf analoge Weiſe erhält man

Wolframſaures Kupferoxyd als weißen,

Molybdänſaures Kupferoxyd als gelbgrünen,

Chromſaures Kupferoxyd als gelbbraunen,

Antimonſaures und antimonichtſaures Kupferoxyd als blaßgrünen beim Trocknen dunkler werdenden,

Tellurſaures Kupferoxyd als ſmaragdgrünen,

Arſenikſaures Kupferoxyd als blaßgrünlichblauen beim Trocknen grün werdenden,

Arſenichtſaures Kupferoxyd als zeiſiggrünen Niederſchlag.

Das Kupferarſeniat kömmt in einigen Abänderungen natürlich vor, dahin gehört

a) das Linſenerz (Octaedriſches Arſeniat) theils derb und theils in rhomboid. Prismen; es iſt himmelblau und enthält nach Chenevix 49 $\dot{Cu}$ + 14 $\underline{\ddot{A}s}$ + 35 $\dot{H}$.

b) der Kupferglimmer (Rhomboedriſches Kupferarſeniat) in ſmaragdgrünen Tafeln, welche 58 $\dot{Cu}$ + 21 $\underline{\ddot{A}s}$ + 21 $\dot{H}$ enthalten (Chenevix); —

c) das Olivenerz in olivengrünen auch lauch- und piſtaciengrünen rhomb. Prismen, welche (nach demſelben Chemiker) 60,00 $\dot{Cu}$ + 39,70 $\underline{\ddot{A}s}$ enthalten; —

d) das Strahlerz (ſchiefes prismatiſches Kupferarſeniat) in dunkeln ſpangrünen rhomb. Prismen aus 28 $\dot{Cu}$ + 72 $\underline{\ddot{A}s}$ beſtehend (Chenevix); —

e) der Euchorid in lichtſmaragdgrünen rhomb. Prismen aus 47,85 $\dot{Cu}$ + 33,02 $\underline{\ddot{A}s}$ + 18,80 H zuſammengeſetzt (Turner).

Das arſenichtſaure Kupferoxyd wird wegen ſeiner ſchönen zeiſiggrünen Farbe ſehr häufig als Mahlerfarbe vorzüglich für Tapeten- u. Zimmermahlerei gebraucht, mithin im Großen verfertiget, und unter den Namen Mineralgrün, Scheeleſches Grün, Schweinfurtergrün, Wienergrün verkauft. Man erhält es, wenn kohlenſaures Kupferoxyd und arſenichte Säure zuſammengemengt, und mit Waſſer digerirt werden, oder wenn man eine Auflöſung von arſenichter Säure und Kupfervitriol mit einem Alkali präcipitirt, oder wenn die arſenichte Säure zuerſt mit Kali, Natron oder Ammoniak geſättiget und dann zur Zerſetzung des auflöslichen Kupferſalzes gemiſcht wird. Aus dieſem Kupferarſeniit wird in der Hitze zuerſt Waſſer und dann arſenichte Säure entwickelt; im Rückſtande bleibt Kupferoxyd. Von freier ar-

ſenichten Säure ſo wie auch von den meiſten übrigen Säuren wird es leicht aufgelöſt; auch im ätzenden Ammoniak iſt es, wie faſt alle übrigen Kupferſalze, auflöslich. Das ſogenannte Schweinfurtergrün iſt eigentlich eine Verbindung von arſenichtſaurem mit baſiſch-eſſigſaurem Kupferoxyd; man kann es nach Liebig dadurch erhalten, daß man 4 Theile Grünſpan und 3 Theile arſenichte Säure zuſammen in kochender Eſſigſäure auflöſt, und bei gelinder Wärme abdampft, wobei ſich die Eſſigſäure größtentheils verflüchtiget und das Schweinfurtergrün unauflöslich niederſchlägt.

Zu den Alkalien hat das Kupferoxyd gleichfalls eine vorzügliche Affinität, daher bildet es damit nicht bloß einfache Verbindungen, ſondern auch unter Mitwirkung einer Säure, kryſtalliſirbare Doppelſalze.

Vom Ammoniak-Liquor wird es in bedeutender Menge zu einer dunkellaſurblauen Flüſſigkeit (Kupferammoniak) aufgelöſt, woraus eben ſo gefärbte Kryſtalle anſchießen. An der Luft zieht dieſe Solution Kohlenſäure an; in gelinder Wärme verflüchtiget ſich das Ammoniak, und bei ſtärkerer Hitze und abgehaltener Luft entweicht daraus Stickgas nebſt Waſſer, und im Rückſtande bleibt Kupfer. Durch Phosphor wird das Kupferoxydammoniak zuerſt in Kupferoxydulammoniak verwandelt, und dann ſchlägt ſich daraus metalliſches Kupfer nieder. Auch durch Zink und Kobald wird das Metall gefällt. Durch ätzend. Kali wird das Kupferoxyd als Hydrat ausgeſchieden.

Alle einfachen Kupferoxydſalze verbinden ſich mit Ammoniak zu kryſtalliſirbaren Doppelſalzen, wovon vorzüglich folgende bekannt und wichtig ſind:

Einfachſchwefelſaures Kupferammoniak; 1 Äq Kupferſulfat bildet 1 Äq. Ammoniakſulfat hellblaue in Waſſer leichtlösliche Kryſtalle, beſtehend aus

		nach Mitſcherlich		Berzelius
1 Äq. $\underline{N}H^3$	=	214,474	8,14	8,5
1 „ Cu	=	495,695	19,14	20,0
2 „ $\ddot{S}$	=	1002,330	38,27	40,0
8 „ $\dot{H}$	=	899,840	34,45	31,5
		2612,339	100,00	100,0

Baſiſches ſchwefelſaures Kupferammoniak (Drittelſchwefelſaures Kupferoxyd-Ammoniak) bereitet man gewöhnlich dadurch, daß man Kupfervitriol zu Pulver zerreibt, dann in Ammoniak-Liquor auflöſt, und die dunkellaſurblaue Solution mit ihrem gleichen oder doppelten Quantum Alkohol vermiſcht, welcher das Waſſer an ſich zieht, ſo daß das baſiſche ſchwefelſaure Kupferammoniak in ſchönen dunkellaſurblauen Nadeln kryſtalliſirt niederfällt. Man kann dieſes Salz in ziemlich anſehnlichen vier- oder ſechsſeitigen Prismen erhalten, wenn man das zerriebene ſchwefelſaure Kupferoxyd in möglichſt concentr. Ammoniak-Liquor auflöſt, und die Solution in einer leicht bedeckten Schale bei gewöhnlicher Lufttemperatur verdunſten läßt. Weniger ſchön und rein erhält man es, wenn man 2 Thle Kupfervitriol mit 3 Theilen kohlenſaurem Ammoniak zuſammenreibt, und einige Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur ſich ſelbſt überläßt; das Pulver zerfließt im Kryſtallwaſſer des Vitriols, die Kohlenſäure entweicht mit Brauſen und im Rückſtande bleibt das dunkellaſurblaue Salz, jedoch mit hellern und grünlichen Puncten untermengt; im reinen Zuſtande beſteht das baſiſche ſchwefelſaure Kupferoxydammoniak aus

		nach Berzelius		Brandes
2 Äq. $\underline{N}H^3$	=	428,948	26,40	21,410
1 „ Cu	=	495,695	34,00	33,017
1 „ $\ddot{S}$	=	501,165	32,25	31,753
1 „ $\dot{H}$	=	112,480	7,35	13,358
		1538,288	100,00	99,538

Es reagirt alkaliſch, iſt in 11/2 Theilen kalten Waſſers auflöslich, im Alkohol aber unauflöslich, beſitzt einen ſcharfen Metallgeſchmack, verliert an der Luft nach und nach den größten Theil ſeines Ammoniaks und wird dadurch erſt hellblau, und dann grün; daher muß man dieſes Salz nur bei niedriger Temperatur, am beſten zwiſchen Druckpapier trocknen, und in luftdicht verſchloſſenen Gefäßen aufbewahren.

Baſiſches, hypoſchwefelſaures Kupferoxyd-Ammoniak kryſtalliſirt in blauen rectangulären Tafeln und enthält 2 Äq. $\underline{N}H^3$ + 1 Äq. $\dot{C}u$ + 1 Äq. $\ddot{\underline{S}}$ (Heeren).

Baſiſches, ſalpeterſaures Kupferoxyd-Ammoniak ſchießt in ſapphyrblauen Kryſtallen an, welche in Waſſer und Alkohol leicht auflöslich ſind, und nach dem Abdampfen einer alkoholiſchen Löſung bei gelinder Hitze, wie Knallgold verpuffen.

Baſiſches, eſſigſaures Kupferoxyd-Ammoniak ſchießt in kleinen blauen Kryſtallen an, die an der Luft leicht verwittern.

Einfachoxalſaures Kupferoxyd-Ammoniak. Durch Auflöſen des Kupferoxyds im Doppeloxalſaurem Ammoniak, oder durch Vermiſchung von 1 Äq. oxalſaurem Kupferoxyd mit 1 Äq. einfachoxalſaurem Ammoniak und Abdampfen zur Kryſtalliſation, erhält man kleine dunkelhimmelblaue rhomboidale luftbeſtändige Blättchen, welche im Waſſer ſchwer auflöslich ſind, und 10,5 Proc. Ammoniak, 25,0 Kupferoxyd, 47,5 Oxalſäure und 17,0 Waſſer enthalten (F. C. Vogel).

Baſiſches, oxalſaures Kupferoxyd-Ammoniak. Durch Auflöſen des Kupferoxalats in concentrirtem Ammoniak-Liquor und freiwilliges Verdunſten der So-

lution erhält man dunkelhimmelblaue kurze gedrückte ſechs-ſeitige Prismen, welche 16,29 Procent Ammoniak 39,00 Kupferoxyd, 36,00 Oxalſäure und 8,71 Waſſer enthalten (F. C. Vogel). Bringt man in den Ammoniak-Liquor einen Überſchuß an Kupferoxalat, ſo bildet ſich ein in Waſſer unauflösliches laſurblaues Doppelſalz, welches 9,72 Proc. Ammon. auf 45,58 Kupferoxyd, 43 Oxalſäure und 1,70 Waſſer enthält.

Baſiſches, chromſaures Kupferoxyd-Ammoniak. Durch Auflöſen des chromſauren Kupferoxyds im ätzenden Ammoniak-Liquor erhält man eine ſchöne grüne Flüſſigkeit, welche beim Abdampfen durch Verflüchtigung des Ammoniaks wieder zeſetzt wird.

So ſcheinen ſich alle übrigen einfachen Kupferſalze mit Ammoniak zu auflöslichen Doppelſalzen verbinden zu können; ſelbſt das auflösliche kieſelſaure Kali giebt mi ſchwefelſaurem Kupferoxyd Ammoniak eine klar bleibende blaue Flüſſigkeit.

Mit ätzendem Kali, Natron, Baryt, Kalk ꝛc. verbindet ſich das Kupferoxyd nur auf trocknem Wege, wo es ſogar im Stande iſt, die Kohlenſäure auszutreiben. Dieſe Verbindungen, welche man durchs Glühen deſſelben mit den fixen Alkalien und alkaliſchen Erden erhält, ſind grün oder blau, und werden vom Waſſer zerſetzt, indem ſich das Alkali frei om Kupfergehalt darin auflöſt.

Mit den einfachen Salzen der fixen Alkalien aber können die Kupferoxydſalze auflösliche und kryſtalliſirbare Doppelſalze bilden; ſo z. B. erhält man ein ſchwefelſaures Kupferkali, in anſehnlichen grünlichblauen Prismen, wenn man das doppelſchwefelſaure Kali mit Kupferoxyd ſättiget, oder 1 Äq. Kaliſulfat und 1 Äq. Kupferſulfat in Waſſer auflöſt und zur Kryſtalliſation befördert. Erhitzt man die Flüſſigkeit zum Sieden, ſo ſchlägt ſich ein

hellgrünes Pulver nieder, welches nach Brunner aus 1 Äq. Kali, 4 Äq. Kupferoxyd, 4 Äq. Schwefelſäure und 4 Äq. Waſſer beſteht. Dieſes Salz erleidet durch Behandlung mit heißem Waſſer eine Zerſetzung, indem es allen Kaligehalt verliert, eine blaue Farbe annimmt, und nun als Hydrat eines baſiſchen ſchwefelſauren Kupferoxyds erſcheint (Brunner).

Ein kohlenſaures Kupferoxydkali erhält man durch Auflöſung des kohlenſauren Kupferoxyds im doppelkohlenſaurem Kali; dieſes Salz kryſtalliſirt nach Döbereiner in Octaedern.

Ein oxalſaures Kupferoxydkali bildet ſich durch Auflöſung des kohlenſauren Kupferoxyds im doppeloxalſauren Kali oder durch Vermiſchung von 1 Äq. einfachem Kalioxalat mit 1 Äq. Kupferoxalat; es kryſtalliſirt in grünlichblauen Rhomboedern, oder bei einem gröſſern Waſſergehalte in blauen ſechsſeitigen Prismen (F. C. Vogel).

Ein oxalſaures Kupferoxyd Natron kryſtalliſirt in dunkelhimmelblauen vierſeitigen Nadeln.

Ein weinſteinſaures Kupferoxydkali (Kupferweinſtein) wird gebildet durch Auflöſung des Kupferoxyds in heißer Weinſteinſolution; es bildet blaue Kryſtalle, iſt in Waſſer leicht löslich, und im Alkohol unauflöslich.

Ein kieſelſaures Kupferoxydkali erhält man auf trocknem Wege als grünes Glas durchs Auflöſen des Kupferoxyds im ſchmelzenden Glaſe. Auf naſſem Wege bildet ſich nach meinen Verſuchen ein kieſelſaures Kupferoxyd-Kali mit Überſchuß des letztern, wenn man Kaliſilikat (Waſſerglas) mit einer geſättigten Auflöſung des Kupferoxyduls in Ammoniak vermiſcht, wobei keine Trübung erfolgt, und das Ammoniak an der Luft verdun-

ſten läßt; die Flüſſigkeit färbt ſich allmählig grün, und trocknet zu einem blaßgrünen Glaſe aus.

Ein boraxſaures Kupferoxyd-Natron erſcheint als grünes Glas, wenn man Kupferoxyd im ſchmelzenden Borax auflöſt.

§. 289.

Nickel, Niccolum, (Ni = 369,675).

Geſchichte und Vorkommen. Das Wort Nickel ſcheint von „necken" entſtanden zu ſeyn, und wurde von alten Bergleuten als Schimpfname gebraucht, um damit ein Erz zu bezeichnen, welches ſie für ein reiches Kupfererz hielten, worin ſie ſich aber getäuſcht, geneckt, fanden, daher ſie es Kupfernickel nannten. Cronſtedt zeigte i. J. 1751, daß dieſes Erz ein neues Metall mit Arſenik verbunden, enthalte. Nach ihm beſchäftigten ſich vorzüglich Bergmann, Richter, Bucholz, Prouſt, Tourte, Lampadius, Laugier, Berthier, Berzelius, Laſſaigne, Erdmann, Gersdorff und noch einige Andere mit dem Nickel. Auſſer dem Kupfernickel (Arſeniknickel), kennen wir nur wenige Nickelerze, nämlich Schwefelnickel, Nickelglanz, (Ni As Fe S), Nickelantimonglanz (Ni As Sb S), Nickelocher (arſenikſaures Nickeloxyd) und Nickelſchwärze (Nickelhyperoxyd); aber alle dieſe Nickelerze ſind ziemlich ſelten. Auſſerdem kömmt dieſes Metall noch bisweilen in Kobalterzen, und im Meteoreiſen vor; auch verdanken einige erdige Silicate ihre grüne Farbe einem Gehalte von Nickeloxydſilicat.

Darſtellung. Um das Nickel vom Arſenik und andern Metallen völlig frei darzuſtellen, ſind mehrere Wege verſucht und empfohlen worden. Man wählt dazu entweder Kupfernickel oder die ſogenannte Kobaltſpeiſe, welche ſich

bei der Smalte=Bereitung ausſcheidet, und auſſer Nickel und Kobalt noch einige andere Metalle (Cu Fe Mn Bi Sb As S) enthält.

Das rohe Metall wird zuerſt gepulvert und geröſtet, um den größern Antheil von Arſenik und Schwefel zu entfernen, und hierauf nach Laugier auf dieſelbe Weiſe, wie bei der Darſtellung des Kobalts (§. 279.) weiter bearbeitet. Das geröſtete Erz löſt man nämlich in Salpeterſäure, dampft die Solution zur Trockne ab, löſt dann das Salz wieder in Waſſer und behandelt die Auflöſung mit Schwefelwaſſerſtoff, welcher, wenn die Flüſſigkeit ſauer reagirt, das Nickeloxyd nicht fällt; filtrirt und präcipitirt dann das Nickeloxyd mit kohlenſaurem Natron. Da zugleich auch Kobalt= und Eiſenoxyd niederfallen können, ſo behandelt man den wohl ausgewaſchenen Niederſchlag mit Oxalſäure um das Eiſenoxyd aufzulöſen. Das in Waſſer unauflösliche oxalſaure Nickeloxyd, wird, wenn es kobalthaltig iſt, auf die beim Kobalt (S. 533) angegebene Weiſe mit Ammoniak behandelt u. ſ. w. Statt Salpeterſäure kann man auch concentrirte Schwefelſäure anwenden, und das geröſtete Erz in einem Tiegel damit erhitzen; das erzeugte Sulfat wird dann in Waſſer aufgelöſt, und mit ſchwefelſaurem Kali verſetzt und zur Kryſtalliſation abgedampft, indem dabei ein leicht kryſtalliſirbares ſchwefelſaures Nickeloxyd=Kali entſteht, woraus man das Metalloxyd mittelſt kohlenſaurem Natron fällen kann. Oder man nimmt zur Auflöſung des Nickels aus dem Erze verdünnte Schwefelſäure, ſcheidet mittelſt Schwefelwaſſerſtoff das Arſenik ꝛc. aus der Solution ab, und befördert das ſchwefelſaure Nickeloxyd zur Kryſtalliſation. Durch wiederholtes Auflöſen und Kryſtalliſiren kann man daſſelbe ziemlich rein erhalten, weil es viel leichter kryſtalliſirt, und weniger auflöslich iſt als das ſchwefelſaure Kobalt= und Eiſenoxyd. Auch kann man das geröſtete Erz in concentr. Salzſäure

auflöſen, die filtrirte Solution abdampfen und das Salz bis beinahe zum Glühen erhitzen, um die überſchüſſige Säure zu verjagen, und dadurch die vorhandenen arſenikſauren Metallſalze unauflöslich zu machen. Das Nickelchlorid wird dann in Waſſer aufgelöſt, und, wenn es noch eiſenhaltig ſeyn ſollte, nach Laugiers Methode weiter gereiniget. Wöhler mengt das feingepulverte Erz, welches man nach ſeiner Methode nicht zu röſten braucht, mit dem dreifachen Gewichte Pottaſche und eben ſo viel Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten heſſ. Tiegel, anfangs nur gelinde und zuletzt bis zum Rothglühen, ſo daß es ſchmilzt. Es wird dabei ein arſenikgeſchwefeltes Schwefelkalium gebildet, welches, nachdem die geſchmolzene Maſſe erkaltet und zerſchlagen iſt, mit Waſſer ausgezogen wird, ſo daß man ein arſenikfreies Schwefelnickel im Rückſtande behält, welches man zuerſt mit kaltem dann heißem Waſſer ſorgfältig auswäſcht, hierauf in Schwefelſäure unter Zuſatz kleiner Portionen Salpeterſäure oxydirt und auflöſt. Dieſe Solution wird zum Sieden erhitzt, und zur Abſcheidung des Eiſenoxyds mit reinem Salpeter vermiſcht. Iſt viel Eiſenoxyd vorhanden, ſo ſetzt man etwas kohlenſaures Kali zu der gekochten Flüſſigkeit, damit ſich baſiſches ſalpeterſaures Eiſenoxyd niederſchlägt, erhitzt dann die Flüſſigkeit noch einmal zum Kochen, filtrirt ſie und leitet Schwefelwaſſerſtoff hinein, um das allenfalls vorhandene Kupfer abzuſcheiden. In der Auflöſung bleibt dann das ſchwefelſaure Nickeloxyd zurück, welches nur noch Kobalt enthalten kann, und davon befreit werden muß. Iſt der Kobaltgehalt nur gering, ſo läßt ſich derſelbe dadurch abſcheiden, daß man die Solution des ſchwefelſauren Nickeloxyds mit ätzendem Ammoniak vermiſcht, bis ſich die anfangs niedergeſchlagenen Oxyde wieder aufgelöſt haben. Die blaue Solution wird mit ausgekochtem Waſſer verdünnt, in eine wohl zuverſchließende Flaſche gegoſſen und

nach und nach mit ſo viel ätzendem Kali vermiſcht als zur Präcipitation des Nickeloxyds nöthig iſt. Das Kobaltoxyd bleibt in der ammoniakaliſchen Auflöſung zurück, und ertheilt derſelben eine rothe Farbe. Das Nickeloxyd aber wird auf einem Filter geſammelt und ausgewaſchen. Iſt es völlig kobaltfrei, ſo muß es ſich in verdünnter Säure vollſtändig auflöſen, ohne ein dunkles Pulver von Kobalt-Hyperoxyd, welches ſich bei Einwirkung des Sauerſtoffes der Luft leicht bildet, zurückzulaſſen. Nach Berthier kann man das Kobalt auch dadurch trennen, daß man das Nickelſalz durch ätzendes Kali zerſetzt, den Niederſchlag auswäſcht und noch feucht in Waſſer rührt, in welches Chlorgas geleitet wird, wodurch unauflösliches Kobalt-Hyperoxyd und auflösliches Nickelchlorid entſtehen.

Zur Darſtellung des Nickelmetalls fällt man die Solution mit kohlenſaurem Natron, digerirt den gut ausgewaſchenen Niederſchlag mit Oxalſäure, trocknet das auf dieſe Weiſe gebildete Nickeloxalat, und glüht es in einem bedeckten irdenen Tiegel, wobei ſich das Nickel ſehr leicht von ſelbſt reducirt. Um es zuſammenzuſchmelzen bedeckt man es mit metallfreiem Glaspulver, und ſetzt es, dem ſtrengſten Gebläsfeuer aus.

Eigenſchaften. Das geſchmolzene Nickel iſt beinahe ſilberweiß, etwas ins Graue fallend, ſtark glänzend, ziemlich hart, vollkommen geſchmeidig, ſo daß es ſich zu Blech und Draht ſtrecken und ziehen läßt, es hat ein ſpec. Gew. von 8,279 (Richter), und im geſchmiedeten Zuſtande von 8,820 (Tupputi); es iſt beinahe eben ſo ſtrengflüſſig wie Mangan; es beſitzt ferner die Eigenſchaft vom Magnete gezogen zu werden, und ſelbſt Magnetismus anzunehmen, ſo daß man Magnetnadeln daraus machen kann; die magnetiſche Kraft des Nickels iſt aber nach Tupputi etwas ſchwächer als die des Eiſens.

Zum Sauerſtoff hat das Nickel bei gewöhnlicher Temperatur eine äußerſt geringe Affinität, ſo daß es ſowohl in trockner als auch in feuchter Luft keine Veränderung erleidet, und ſelbſt im glühenden Zuſtande nicht fähig iſt das Waſſer zu zerſetzen. Auch das Nickeloxyd giebt ſeinen Sauerſtoff ſchon bei einer Wärme, welche kaum die Glühhitze erreicht, an Kohlenſtoff und Waſſerſtoff ab, indem es ſich zu Metall reducirt; ja dieſes erfolgt ſogar ohne Reductionsmittel, wenn man das Nickeloxyd für ſich zum Weißglühen erhitzt.

In dieſer Hinſicht könnte man das Nickel den edlen Metallen beizählen, allein in ſchwacher Glühhitze oxydirt es ſich doch von ſelbſt an der Luft, und läuft wie der Stahl mit verſchiedenen Farben an, endlich bedeckt es ſich mit einem grünlichgrauen Oxyde, und bei lange fortgeſetztem Glühen verwandelt es ſich gänzlich indem es ungefähr 3 Proc. Sauerſtoff aufnimmt, in ein dunkelbraunes Suboxyd, welches noch vom Magnete gezogen wird. Tupputi hielt dieſe dunkelbraune Subſtanz für ein Gemenge von Nickelmetall und Oxyd.

Wenn man aber das Metall als feines Pulver, wie es aus dem Oxyde durch Waſſerſtoff dargeſtellt worden iſt, für ſich oder noch beſſer, mit Salpeter gemengt, zum Glühen erhitzt, ſo verbrennt es ziemlich lebhaft zu dunkelgrauem Oxyd. Noch leichter und gleichförmiger wird es durch Salpeterſäure oxydirt, indem es damit ein auflösliches Salz bildet. Auch von der verdünnten Schwefelſäure wird es durch Waſſerzerlegung oxydirt und aufgelöſt.

Wenn man ſalpeterſaures Nickeloxyd gelinde erhitzt, ſo nimmt es durch Zerſetzung der Salpeterſäure noch mehr Sauerſtoff auf, und bildet ſchwarzes Hyperoxyd. Dieſes erhält man auch beim Erhitzen des kohlenſauren Nickeloxyds unter Luftzutritt, oder noch beſſer, durch Behand-

lung des Nickeloxydhydrats oder Carbonats mit wäſſerigem Chlor oder Chlorkalk, indem dabei durch Waſſerzerſetzung Hydrochlorſäure gebildet wird. Wir unterſcheiden alſo auſſer dem Nickelſuboxyde, deſſen Eigenthümlichkeit noch nicht mit Gewißheit ausgemittelt iſt, folgende zwei Hauptoxydationsſtufen:

a) Nickeloxyd. Man erhält es am beſten aus dem kohlenſauren Nickeloxyd durchs Glühen bei abgehaltener Luft. Wenn man aus einem auflöslichen Nickelſalze das Oxyd mittelſt ätzend. Kali oder Natron fällt, ſo erhält man ein apfelgrünes Oxydhydrat, welches nach Prouſt 22 Procent Waſſer enthält, und durchs Ausglühen bei abgehaltener Luft in reines Oxyd verwandelt wird, welches dunkelaſchgrau und nicht ſchmelzbar iſt, ohne reducirt zu werden. Es beſteht aus

		nach	Rothoff	Tupputi	Thomſon	Klaproth
1 Äq. Ni	=	369,675	78,555	78,7	78	77
1 ‐ O	=	100,000	21,445	21,3	22	23
		469,675	100,000	100,0	100	100

Zu den Säuren beſitzt es eine beträchtliche Affinität, ſo daß es in dieſer Hinſicht den meiſten übrigen elektropoſitiven Metalloxyden kaum nachſteht. Im waſſerhaltigen Zuſtande ſind die Nickelſalze in der Regel grün, im waſſerfreien Zuſtande aber mehr gelblich. Die in Waſſer auflöslichen beſitzen einen ſüßlichherben Geſchmack, ſie röthen ſchwach das Lakmus, und werden vom Eiſen und Kupfer nicht zerſetzt; ſelbſt Zink iſt nicht im Stande das Nickel metalliſch herauszufällen; es erzeugt unter Waſſerſtoffgas-Entwicklung einen grünen Niederſchlag von Nickeloxydhydrat mit etwas Zinkoxyd verbunden. Schwefelwaſſerſtoff iſt gleichfalls nicht im Stande die ſäuerlich reagirenden Nickelſalze der ſtärkern Säuren zu zerſetzen; wenn aber keine freie Säure vorhanden, oder eine alkaliſche Subſtanz

im Spiele iſt, wenn alſo ſtatt Schwefelwaſſerſtoff Schwefelammonium angewendet wird, ſo entſteht ein ſchwarzer Niederſchlag von Schwefelnickel. Die fixen Alkalien fällen apfelgrünes Nickeloxydhydrat. Das Ammoniak aber bildet mit den einfachen Nickelſalzen auflösliche baſiſche Doppelſalze von violetter Farbe. Auch mit den neutralen Salzen nicht bloß des Ammoniaks, ſondern auch der fixen Alkalien bilden die einfache Nickelſalze gerne kryſtalliſirbare Doppelſalze.

Zu den in Waſſer auflöslichen Nickelſalzen gehören folgende:

Salpeterſaures Nickeloxyd, es kryſtalliſirt in ſmaragdgrünen achtſeitigen Prismen, welche an der Luft zerfließen, nicht bloß im Waſſer, ſondern auch im Weingeiſte auflöslich ſind, und nach Prouſt 25 $\dot{Ni}$ + 55 $\ddot{\underline{N}}$ + 20 $\dot{H}$ enthalten. Durch mäßiges Erhitzen verliert dieſes Salz ſehr leicht einen Theil ſeiner Säure und verwandelt ſich in ein unauflösliches baſiſches Nitrat von gelbgrüner Farbe, welches 88 Procent $\dot{Ni}$ enthält. Bei ſtarker Hitze verliert es alle Säure, und es bleibt ſchwarzes Nickelhyperoxyd im Rückſtande. Mit Ammoniak bildet das ſalpeterſaure Nickeloxyd ein auflösliches baſiſches Doppelſalz.

Schwefelſaures Nickeloxyd kryſtalliſirt in ſchönen ſmaragdgrünen Prismen, iſt in 3 Theilen Waſſer bei mittlerer Temperatur auflöslich, wird aber vom Alkohol nicht aufgelöſt. In trockner Luft verwittert es oberflächlich; auch durchs Erhitzen verliert es ſein Kryſtallwaſſer und wird weiß und endlich gelb. Es enthält nach Tupputi 25,63 Proc. $\dot{Ni}$ + 29,37 $\ddot{S}$ + 45,00 $\dot{H}$. Damit ſtimmt auch die von Phillips angeſtellte Analyſe ſehr nahe zuſammen. Durch gelindes Glühen ſo wie auch durch einen geringen Zuſatz von ätzendem Kali läßt ſich dieſes einfache Salz in ein baſiſches Sulfat verwandeln, welches im Waſ-

ſer kaum löslich iſt, und eine grüne Farbe beſitzt. Übrigens bildet das einfache Nickelſulfat mit ſchwefelſaurem Ammoniak ein in grünen rhomb. Prismen kryſtalliſirbares in Waſſer leicht auflösliches Doppelſalz.

Ein ſchwefelſaures Nickeloxydkali kryſtalliſirt ebenfalls in grünen rhomb. Prismen, und iſt in 8 bis 9 Theilen Waſſer bei mittlerer Temperatur auflöslich. Man erhält dieſes Doppelſalz entweder durchs Auflöſen des Nickeloxyds in doppelſchwefelſaurem Kali, oder durch Vermiſchung des einfachen Kaliſulfats mit Nickelſulfat. Nach Mitſcherlich beſteht es aus 21,58 Procent Kali, 17,10 Nickeloxyd, 36,63 Schwefelſäure, und 24,69 Waſſer.

Chromſaures Nickeloxyd iſt ein rothes zerfließliches Salz, welches beim Eintrocknen nur ſchwierig kryſtalliſirt. Aus der Auflöſung ſetzt ſich gerne ein Pulver ab, welches ein baſiſches Nickelchromat zu ſeyn ſcheint.

Eſſigſaures Nickeloxyd kryſtalliſirt in grünen Prismen, ſchmeckt ſüßlich, iſt in 6 Thlen kalten Waſſers, aber nicht im Alkohol, auflöslich, und verwittert etwas an der Luft.

Das weinſteinſaure Nickeloxyd iſt ebenfalls im Waſſer auflöslich. Ein weinſteinſaures Nickeloxydkali (einen Nickelweinſtein) erhält man durch Auflöſung des Nickeloxyds in einer Weinſteinſolution, es ſchmeckt ebenfalls ſüßlich und iſt kaum kryſtalliſirbar.

Das citronenſaure, — benzoeſaure, — bernſteinſaure, — ameiſenſaure Nickeloxyd, gehören ebenfalls zu den auflöslichen Salzen.

Die in Waſſer unauflöslichen Nickelſalze ſind hauptſächlich folgende:

Phosphorſaures Nickeloxyd, man erhält es am beſten auf dem Wege der doppelten Wahlverwandt-

ſchaft als apfelgrünen Niederſchlag. Eben ſo boraxſaures Nickeloxyd; dieſes blaßgrüne Pulver ſchmilzt in der Glühhitze zu einem hyazinthrothen Glas. Überhaupt ertheilt das Nickeloxyd den Glasflüſſen eine Hyazinthfarbe.

Kohlenſaures Nickeloxyd fällt ebenfalls als blaßgrünes Pulver, welches nach Berthier aus 47,5 $\dot{Ni}$ + 14 $\ddot{C}$ + 38,5 $\dot{\bar{H}}$ beſteht. Setzt man beim Fällen dieſes einfachen Carbonats aus einem auflöslichen Nickelſalze mittelſt kohlenſauren Kali einen Überſchuß des Fällungsmittels hinzu, ſo löſt ſich leicht ein Theil des Niederſchlages wieder auf, indem ſich ein Doppelſalz bildet. Vermiſcht man ein Nickelſalz mit kohlenſaurem Ammoniak, ſo erhält man auf jedem Fall ſehr leicht ein auflösliches kohlenſaures Nickelammoniak.

Oxalſaures Nickeloxyd fällt als hellgrünes Pulver nieder, welches ſelbſt in überſchüſſiger Oxalſäure unauflöslich iſt, und aus 34,71 Nickeloxyd, 45,86 Oxalſäure und 19,43 Waſſer beſteht. Im Ammoniak iſt das Nickeloxalat zu einem grünen Doppelſalze auflöslich. Läßt man den Ammoniak-Überſchuß an der Luft verdampfen, ſo bildet ſich wieder eine kryſtalliniſche Rinde eines unauflöslichen Oxalats. Wenn man das oxalſaure Nickeloxyd mit oxalſaurem Kali behandelt, oder das Nickeloxyd im Sauerkleeſalze auflöſt, ſo erhält man ein auflösliches Doppelſalz, welches in grünen Prismen anſchießt, und ein oxalſaures Nickeloxydkali darſtellt.

Gallusſaures Nickeloxyd bildet ſich als weiſſer Niederſchlag, der ſich indeſſen bald wieder auflöſt, wenn man in ein einfaches auflösliches Nickelſalz Galläpfelinfuſum tröpfelt. Durch Zuſatz einer alkaliſchen Subſtanz entſteht der Niederſchlag neuerdings.

Übrigens gehören noch zu den unauflöslichen Nickelſalzen das kieſelſaure, arſenicht- und arſenikſaure, antimonſaure und tellurſaure Nickeloxyd.

So viel von den Verbindungen des Nickeloxyds mit Säuren. Es iſt bereits bemerkt worden, daß die Nickelſalze (ähnlich den Kupferſalzen) mit Ammoniak auflösliche Doppelſalze bilden. Auch das reine Nickeloxyd wird vom wäſſerigen Ammoniak aufgelöſt; die Solution beſitzt bei vorwaltendem Ammoniak eine violblaue, und bei völliger Sättigung eine lavendelblaue, ins Laſurblaue gehende Farbe. Beim Erhitzen verflüchtiget ſich das Ammoniak und das Nickeloxyd fällt als Hydrat nieder. An der Luft zieht die Auflöſung Kohlenſäure an, und es bilden ſich grüne Flocken von kohlenſaurem Nickel-Ammoniak. Die fixen Alkalien fällen aus der Auflöſung des Nickeloxyds in ätzend. Ammoniak grünes Nickeloxydhydrat in Verbindung mit dem Fällungsmittel; durch heißes Waſſer läßt ſich aber das Alkali aus dem Niederſchlage wieder auswaſchen (Berzelius).

b) Nickelhyperoxyd. Dieſe Oxydationsſtufe findet ſich im Mineralreiche als Nickelſchwärze. Künſtlich läßt ſich das Hyperoxyd aus dem ſalpeterſauren Nickeloxyde durch mäßiges Erhitzen bis zur vollſtändigen Zerſetzung des Salzes darſtellen; die Hitze darf aber nicht bis zum Glühen geſteigert werden (Berzelius). Auch erhält man es, wenn man das Oxydhydrat mit einer Auflöſung des Chlors oder Chlorkalks digerirt. Dieſes Nickelhyperoxyd iſt ſchwarz, oder im Waſſer vertheilt, braun; in der Hitze und bei der Behandlung mit Säuren verhält es ſich wie die Hyperoxyde des Mangans und Kobalts. Vom ätzenden Ammoniak wird es unter Entwicklung von Stickſtoffgas mit blauer Farbe aufgelöſt. Nach Rothoff beſteht es aus 70,95 Ni + 29,05 O; Laſſaigne giebt

71,43 Ni + 28,57 O an. — Soweit von den Verbindungen des Nickels mit Sauerſtoff. —

Mit Chlor bildet das Nickel eine olivenfarbige Verbindung, wenn man es in Chlorgas ſtark erhitzt (H. Davy). Gewöhnlich wird dieſe Verbindung im waſſerhaltigen Zuſtande dadurch dargeſtellt, daß man das Metall oder deſſen Oxyd in Salzſäure auflöſt, und die Solution zur Kryſtalliſation abdampft. Dieſes Nickelchlorid (ſalzſaure Nickeloxyd, Nickelmuriat) ſchießt in ſmaragdgrünen Körnern an, iſt in feuchter Luft zerfließlich, während es in trockner warmer Luft verwittert; es löſt ſich ſowohl im Waſſer als auch im Alkohol ſehr leicht auf. In höherer Temperatur verliert es ſein Kryſtallwaſſer und wird gelb. Bei anfangendem Glühen ſublimirt es ſich zu einem gelben glänzenden ſchuppigen Salze (Bucholz). Mit Salmiak bildet das Nickelchlorid ein kryſtalliſirbares Doppelſalz.

Mit Brom und Jod bildet das Nickel analoge in Waſſer auflösliche Verbindungen wie mit Chlor *). Das Nickeljodid beſteht nach Laſſaigne aus 23,81 Ni + 76,19 J.

Mit Fluor verbindet ſich das Nickel, wenn man Nickeloxyd in Flußſäure auflöſt, und die Solution abdampft. Durch Verflüchtigung der freien Säure kryſtalliſirt ein ſchwerauflösliches grünes Nickelfluorid welches ſowohl mit Ammoniakfluorid als auch mit Kaliumflourid auflösliche und kryſtalliſirbare Doppelſalze bildet.

---

*) Wenn man metalliſches (durch Waſſerſtoff reducirtes) Nickel mit Brom übergießt, ſo erfolgt, nach meinen Verſuchen, unter ſtarker Selbſterhitzung eine vollſtändige Auflöſung; wird der Bromüberſchuß durch Erhitzung fortgetrieben, ſo erhält man ein gelbliches Nickelbromid, welches mit Waſſer eine grüne Solution und daraus grüne Kryſtalle bildet. Kaliumbromid und ſchwefelſaures Nickeloxyd laſſen ſich in wäßriger Solution miſchen, ohne daß eine Trübung entſteht.

Mit Schwefel verbunden findet ſich das Nickel im Mineralreiche als ſogenannter Haarkies; es läßt ſich damit auch künſtlich ſowohl auf naſſem als trocknem Wege ſehr leicht verbinden; auf naſſem durch Zerlegung eines Nickelſalzes mittelſt Schwefelwaſſerſtoff oder Schwefelammonium, auf trocknem Wege aber durchs Erhitzen des Metalls oder deſſen Oxyds mit Schwefel; die Vereinigung erfolgt unter Feuer-Erſcheinung. Dieſes Nickelſulphurid beſitzt Metallglanz und eine ſpeisgelbe Farbe; das auf naſſem Wege erzeugte hingegen erſcheint als braunes, beinahe ſchwarzes Pulver, welches bei abgehaltener Luft erhitzt dunkelgrau wird. Es beſteht aus

	nach	Arfvedſon natürl.	H. Roſe	Edm. Davy	Prouſt	Laſſaigne
1 Äq. Ni =	369,675	64,35	64,8	66	68	70,77
1 „ S =	201,165	34,26	35,2	34	32	29,23
	570,840	98,61	100,0	100	100	100,00

Dieſes Schwefelnickel oxydirt ſich ziemlich leicht ſowohl durchs Glühen beim Zutritt der Luft als auch durch Behandlung mit Salpeterſäure. Vom Chlor Königswaſſer und von der Salzſäure wird es ebenfalls ſehr leicht aufgelöſt, indem es ſich in Nickelchlorid verwandelt. Das auf naſſem Wege erzeugte Schwefelnickel iſt auch in den alkaliſchen Schwefellebern, wenn ſie im Überſchuſſe angewendet werden mit gelbbrauner Farbe auflöslich.

Nach Arfvedſon erhält man noch eine andere Schwefelungsſtufe des Nickels wenn man über glühendes ſchwefelſaures Nickeloxyd Waſſerſtoffgas ſtreichen läßt; es entwickelt ſich dabei anfangs ſchwefelichte Säure nebſt Waſſer. Dieſes Schwefelnickel iſt lichter und ſchmelzbarer und enthält nur halb ſo viel Schwefel als das vorige.

Mit Phosphor verbindet ſich das Nickel auf trocknem Wege ebenfalls ſehr leicht und bildet damit ein weißes ſprödes ſchmelzbares Nickelphosphorid, welches nach

Pelletier 83 Ni + 17 P enthält; Lampadius fand 87 Nickel auf 13 Phosphor. Nach Heinr. Roſe beſteht ein mittelſt Phosphorwaſſerſtoffgas erzeugtes Phosphornickel aus 2 Äq. (73,87 Proc.) Ni + 3 Äq. (26,13 Proc.) P.

Mit Kohlenſtoff verbindet ſich das Nickel bei dem gewöhnlichen Reductionsverfahren oder beim Glühen des Metalls auf Kohle vor dem Knallgasgebläſe (Döbereiner), durch dieſe Verbindung mit Kohlenſtoff wird das Nickel meſſinggelb und ſpröde, ohne jedoch ſeine magnetiſche Eigenſchaft zu verlieren.

Mit Kohlenſtickſtoff (Kyan) läßt ſich das Nickel verbinden, wenn man ein auflösliches Nickelſalz mit Kyankalium vermiſcht; das Nickelkyanid fällt dabei als blaßapfelgrüner Niederſchlag nieder, welcher beim Trocknen lauchgrün wird. Daſſelbe Nickelkyanid wird auch aus dem eſſigſauren Nickeloxyd durch Blauſäure niedergeſchlagen. Erhitzt man das Nickelkyanid bis zur völligen Verflüchtigung des Waſſers, ſo wird es hellbraun, und bei noch ſtärkerem Erhitzen in einem verſchloſſenen Apparate zeigt es plötzlich eine lebhafte Feuererſcheinung, wobei ſich Stickgas nebſt Kyan entwickelt, und ein Gemenge von Nickel und Kohlennickel im Rückſtande bleibt.

Das Kyannickel verbindet ſich wie das Kyaneiſen mit dem Kyankalium und den übrigen Kyaniden der Metalloide, und bildet damit in Waſſer auflösliche gelbe kryſtalliſirbare Salze, (ſogenannte nickelblauſaure Alkalien), welche ſich auf ähnliche Weiſe wie die ſogenannten eiſenblauſauren Alkalien verhalten; ſie fällen das Eiſenchlorür weiß, das Eiſenchlorid röthlichgelb und das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul gelb; dieſes Nickelkyanqueckſilber ſchwärzt ſich aber ſehr ſchnell, indem es eine Zerſetzung erleidet; es ſcheidet ſich Queckſilber ab, und Kyanqueckſilber wird aufgelöſt. Mit eſſigſaurem Bleioxyd erhält man erſt nach einiger Zeit kleine gelbe Kryſtalle (Wöhler).

Mit Schwefelkyan (Schwefelblauſäure) geht das Nickel eine auflösliche Verbindung ein. Mit Eiſenkyanür verbunden fällt das Nickel als apfelgrüne Flocken nieder, wenn man ein auflösliches Nickelſalz mit eiſenblauſaurem Kali fällt.

Die Verbindungen des Nickels mit Metallen ſind noch wenig unterſucht. Zum Arſenik beſitzt es eine ganz vorzügliche Affinität; es findet ſich damit natürlich verbunden als ſogenanntes Kupfernickel, welches hellkupferroth, ſpröde, nicht magnetiſch, in der Glühhitze ſchmelzbar iſt, und auf 45,1 Nickel gegen 54,9 Arſenik enthält. Eine ähnliche Verbindung läßt ſich auch künſtlich zuſammenſchmelzen. Enthält die Legirung nur ſehr wenig Arſenik, ſo iſt ſie etwas dehnbar und magnetiſch; bei größerm Arſenikgehalte wird das Metall ſehr ſpröde und wirkt nicht mehr auf die Magnetnadel.

Mit Antimon, Wismuth, Zink und Zinn hat man bisher nur ſpröde und unanſehnliche Nickellegirungen darſtellen können. — Mit Eiſen verbunden findet ſich das Nickel natürlich als Meteoreiſen, worin der Nickelgehalt 3 bis 10 Proc. beträgt. Ähnliche Legirungen laſſen ſich auch künſtlich darſtellen, ſie ſind grau, mäßig hart, magnetiſch, dem Roſten weniger unterworfen, als reines Eiſen und, in ſo ferne der Nickelgehalt nicht über 10 Proc. beträgt, dehnbar.

Mit Kupfer bildet das Nickel die wichtigſte und brauchbarſte Legirung, welche unter dem Namen Pakfong, chineſiſches Weißkupfer, Argentan, Neuſilber, Kunſtſilber, oder Nickelkupfer bekannt iſt. Es wird ſtets mit einem Zuſatz von Zink im Großen zuſammengeſchmolzen, und für verſchiedene Geräthſchaften und Verzierungen verarbeitet. Dr. Fyfe fand in 100 Theilen des aus China erhaltenen Pakfong 40,4 Cu + 31,6 Ni + 25,4 Zn + 2,6 Fe. Nach Engſtröm beſteht das Pack-

fong der Chineſen aus 5 (Gewichtstheilen) $Cu + 7 Ni + 7 Zn$. Nach Frick erhält man das ſchönſte Argentan aus $53{,}39\,Cu + 29{,}13\,Ni + 17{,}48\,Zn$. Es iſt an Farbe, Glanz und Klang dem zwölflöthigen Silber täuſchend ähnlich, dehnbar wie Meſſing, und dem Anlaufen wenig unterworfen. Hr. v. Gersdorff in Wien nimmt $55\,Cu + 22\,Ni + 23\,Zn$, oder auch $50\,Cu + 25\,Ni + 25\,Zn$. Für verſchiedene Zwecke wird das Miſchungsverhältniß verſchieden abgeändert. Ein Zuſatz von 2 bis 2,3 Proc. Eiſen oder Stahl macht das Pakfong bedeutend weißer aber auch härter und ſpröder.

§. 290.

Queckſilber, Merkur, Hydrargyrum ($Hg = 1265{,}822$).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes ſeit den älteſten Zeiten bekannte Metall findet ſich nur an wenigen Punkten unſerer Erde, und zwar meiſtens mit Schwefel verbunden (als Zinnober und Lebererz), ſeltener gediegen, und am allerſeltenſten mit Chlor verbunden (als Queckſilber-Hornerz).

Darſtellung. Das im Handel vorkommende Queckſilber wird durch Deſtillation aus dem natürlichen Zinnober abgeſchieden; zu Idria in Krain geſchieht dieß ohne allen Zuſatz, weil das Muttergeſtein des Zinnobers Kalk enthält, welcher ſich in der Hitze mit dem Schwefel verbindet und das Queckſilber frei macht. An andern Orten wird zu dieſem Zwecke Kalk zugeſetzt. Im Kleinen kann man den Zinnober auch mit der Hälfte ſeines Gewichts Eiſenfeilſpänen zerlegen. Oder man kann Sauerſtoffgas und Queckſilber zugleich erhalten, wenn man rothes Queckſilberoxyd in einer gläſernen Retorte, welche mit der pneumatiſchen Waſſerwanne in Verbindung ſteht, bis zum Glühen erhitzt. Das im Handel vorkommende Queckſilber iſt aber gewöhnlich ziemlich rein, und ſollte es ein fremdes Metall enthalten, ſo läßt es ſich durch Deſtillation reinigen; allein

Wismuth und Zink, wenn ſie ſich dabei befinden, gehen gerne, wenigſtens zu einem geringen Antheile mit dem Queckſilber über. Bei der Deſtillation kann man ſich einer eiſernen, oder irdenen, oder auch beſchlagenen gläſernen Retorte bedienen, man legt eine geräumige mit Waſſer gefüllte Vorlage an, ſo daß der Retortenhals über dem Waſſerſpiegel ausmündet, die Fugen zwiſchen dem Halſe der Retorte und Vorlage braucht man nicht zu verſchließen. Sollte der Hals der Retorte zu kurz ſeyn, ſo kann man denſelben durch angebundenes Papier verlängern. Das Queckſilber geht bei einer Hitze, wobei es noch nicht zum Glühen kömmt, in Dämpfen über, die ſich in der Kälte leicht condenſiren und als Metallkügelchen im Waſſer zu Boden fallen. Man kann es auch ohne Deſtillation reinigen, wenn man es mit einer Schichte concentr. Schwefelſäure übergießt, und damit bei gewöhnlicher Temperatur öfters gut untereinander ſchüttelt, wobei ſich ſchwefelichte Säure, auch wohl Schwefelwaſſerſtoff entwickelt. Nach einigen Tagen findet man die fremden Metalle oxydirt und ausgeſchieden, während das Queckſilber in der Kälte von der Schwefelſäure nicht angegriffen wird. Statt Schwefelſäure kann man auch etwas verdünnte Salpeterſäure, oder eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul oder Queckſilberchlorid nehmen, weil die fremden Metalle, womit das Queckſilber verunreiniget zu ſeyn pflegt, eine größere Affinität zum Chlor, zum Sauerſtoff und zu den Säuren haben. Nach Entfernung der Flüſſigkeit muß das Queckſilber ſorgfältig und wiederholt mit Waſſer geſchüttelt und zuletzt mit Flußpapier abgetrocknet werden. Am reinſten erhält man es auf jedem Falle durch Deſtillation des Zinnobers. Statt Kalk oder Eiſenfeilſpänen kann man auch das ſechsfache Gewicht Mennige zur Zerlegung des Zinnobers nehmen, wobei Schwefelblei und ſchwefelſaures Bleioxyd in der Retorte bleiben.

Eigenſchaften. Das Queckſilber iſt unter allen Metallen das ſchmelzbarſte, ausdehnſamſte und flüchtigſte; denn es ſchmilzt ſchon bei — 39,44° und wird erſt bei einer Kälte von 40° feſt; in dieſem Zuſtande iſt es dann dehnbar, weich wie Blei, und hat ein ſpecifiſches Gewicht von 14,391 (Schulze). Bei gewöhnlicher Temperatur aber, wo es bekanntlich flüſſig iſt, beſitzt es ein ſpec. Gewicht v. 13,568 (Cavendish und Brisson) bis 13,613 (Biddle). An Farbe und Glanz iſt es dem Silber ähnlich; übrigens iſt es ſehr leicht beweglich, und zertheilt ſich in runde Kügelchen, wenn es mit Waſſer oder Alkohol ꝛc. geſchüttelt oder von einiger Höhe auf eine harte Fläche gegoſſen wird, und dieſe Kügelchen fließen leicht wieder zu einer zuſammenhängenden Metallmaſſe zuſammen. Wird es aber mit einer zähen oder dicklichen Flüſſigkeit z. B. mit Fett, Terpentin, Syrup, Öl u. d. gl., oder auch mit einem trocknen Pulver ſehr anhaltend, gerieben, ſo zertheilt es ſich ſo äußerſt fein, daß die Kügelchen auch unter dem Vergröſſerungsglaſe nicht mehr ſichtbar ſind, allen Metallglanz verlieren und der Maſſe eine graue Farbe ertheilen. Nach Entfernung des Zertheilungsmittels laſſen ſie ſich wieder zu größern und glänzenden zuſammendrücken.

In der Wärme dehnt ſich das Queckſilber bedeutend und gleichmäßig aus, und verdunſtet, vorzüglich im luftleeren Raume, im ſehr geringen Grade ſchon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei erhöhter Wärme wird aber dieſe Verdunſtung merklicher, und bei 346° (Chrichton) bis 356° (Heinrich), oder höchſtens bei 360° (Dulong und Petit) ſiedet es und verwandelt ſich in farbeloſen Dampf, welcher ſich bei einiger Temperatur-Erniedrigung wieder zu laufendem Queckſilber condenſirt.

Zum Sauerſtoffe beſitzt es eine ſo ſchwache Affinität, daß es füglich den edlen Metallen beigezählt werden kann, denn es bleibt mit ſeinem lebhaften Metallglanze un-

verändert ſowohl in trockner als feuchter Luft, auch erleidet es keine Veränderung, wenn man es mit Sauerſtoffgas, mit atmoſphäriſcher Luft, Waſſer, Alkohol u. ſ. w. anhaltend ſchüttelt.

Iſt aber das Queckſilber mit einem andern Metalle, wenn auch in ſehr geringem Verhältniſſe, verunreiniget, ſo beſitzt es einige Zähigkeit, es zertheilt ſich nicht ſo leicht in runde Kügelchen, und fließt über eine geneigte Fläche träger, zieht einen Schweif nach ſich und bedeckt ſich an der Luft mit einem Häutchen; beim Schütteln mit Sauerſtoff wird das fremde Metall oxydirt und ausgeſchieden.

Von Schwefelſäure, Phosphorſäure, Salzſäure wird das reine Queckſilber bei gewöhnlicher Temperatur beinahe gar nicht angegriffen, allein von der Salpeterſäure wird es ſchon in der Kälte oxydirt und aufgelöſt. Bei erhöhter Temperatur wird es auch von der concentrirten Schwefelſäure unter Entwicklung von ſchwefelichter Säure oxydirt und in ein Sulfat verwandelt. Überhaupt wächſt ſeine Affinität zum Sauerſtoffe mit zunehmender Temperatur bis zu einem gewiſſen Grade ſo ſehr, daß es ſich auch ohne Mitwirkung einer Säure durch bloße Erhitzung bis zu dem Punkte, wo es zu kochen und merklich zu verdunſten anfängt, durch Anziehung des Sauerſtoffes aus der Luft oxydirt. Allein, wenn das Queckſilberoxyd bis zum Rothglühen erhitzt wird, ſo verliert es ſeinen Sauerſtoff wieder von ſelbſt und das Metall kehrt dampfförmig in den reguliniſchen Zuſtand zurück.

Wir unterſcheiden zwei Oxydationsſtufen des Queckſilbers:

a) ein ſchwarzes Queckſilberoxydul aus zwey Äq. Metall und 1 Äq. Sauerſtoff;
b) ein rothes Queckſilberoxyd aus 1 Äq. Metall und 1 Äq. Sauerſtoff. Da beide zu den wichtigſten Verbindungen dieſes Metalls gehören, beſonders wegen

der verſchiedenen Salze, die ſie mit Säuren bilden, ſo wird davon in den folgenden §§. 291 u. 292 noch beſonders gehandelt werden.

Mit den Salzbildern, ſo wie auch mit Schwefel verbindet ſich das Queckſilber gleichfalls in zwei beſtimmten, den Oxydationsſtufen analogen Verhältniſſen.

Mit Chlor bildet es nämlich

a) Queckſilberchlorür (Calomel, Mercurius dulcis, ſalzſaures Queckſilberoxydul); es findet ſich natürlich als Queckſilberhornerz, und bildet ſich ſehr leicht, wenn das Metall mit Chlor in Berührung kömmt, ſo daß erſteres im Überſchuſſe vorhanden iſt, indem das Chlorgas davon langſam abſorbirt wird. Läßt man durch Queckſilber, welches mit ſalzſaurem Gas in Berührung ſteht, einige Zeit lang elektriſche Funken gehen, ſo wird die Salzſäure zerlegt, indem ſich das Chlor mit dem Metall verbindet, und der Waſſerſtoff frei wird. Wenn Queckſilberoxydul oder eine ſalzige Verbindung deſſelben mit Salzſäure oder mit ſonſt einer Chlorverbindung, z. B. mit Salmiak oder Kochſalz, in Berührung kömmt, ſo erzeugt ſich ebenfalls Queckſilberchlorür. Man bereitet es daher auf naſſem Wege dadurch, daß man ſalpeterſaures Queckſilberoxydul in Waſſer auflöſt, welches mit etwas Salpeterſäure angeſäuert iſt, und zu dieſer verdünnten und filtrirten Solution ſo lange Kochſalzauflöſung miſcht, als noch ein Niederſchlag vom Queckſilberchlorür entſteht. Auf trocknem Wege bereitet man es am beſten dadurch, daß man 1 Äq. Queckſilberchlorid (ätz. Sublimat) mit noch 1 Äq. Queckſilber verbindet, indem nämlich 4 Gewichtstheile ätzend. Queckſilberſublimat mit 3 Thlen Queckſilber zuſammengemengt, und in einem Sublimirkolben im Sandbade einer kaum anfangenden Glühhitze ausgeſetzt werden, wobei ſich das Queckſilberchlorür leicht ſublimirt. Übrigens bildet ſich dieſes auch, wenn dem Queckſilberchloride auf irgend eine andere Weiſe z. B. durch

Einwirkung organiſcher Subſtanzen die Hälfte ſeines Chlorgehaltes entzogen wird.

Das auf naſſem Wege erzeugte Queckſilberchlorür erſcheint als ſehr zartes weißes Pulver; durch langſame Sublimation erhält man es aber kryſtalliniſch in regelmäßigen vierſeitigen Priſmen mit vier Pyamidenflächen zuſpitzt, oder wenigſtens als eine durchſcheinende, gelblichweiße faßerige Maſſe, welche im Finſtern beim Reiben ſtark phosphoreſcirt, ein ſpecifiſches Gewicht von 6.500 beſitzt, in kaltem Waſſer unauflöslich, auch ohne Geſchmack und Geruch iſt, und ſchon unter der Glühhitze verdampft ohne zu ſchmelzen oder eine Zerſetzung zu erleiden. Dieſes Queckſilberchlorür beſteht aus

1 Aq.	Hy	=	1265,822	85,12
1 „	Cl	=	221,325	14,88
			1487,147	100,00

Die bisherigen Analyſen von Chenevix, Zaboada und Stromeyer haben es als eine Verbindung von 88,5 bis 89,4 Queckſilberoxydul und 11,5 bis 10,6 Salzſäure berechnet.

Am Sonnenlichte verliert es einen Antheil Chlor und nimmt eine graue Farbe an; wenn man es mit vielem kochenden Waſſer behandelt, ſo wird es ebenfalls grau, indem ſich eine geringe Menge Queckſilberchlorid bildet und im Waſſer auflöſt; dieſer graue Rückſtand ſcheint alſo ein Gemenge von unzerſetztem Queckſilberchlorür und metalliſchem Queckſilber zu ſeyn. Die ätzenden Alkalien und alkaliſchen Erden geben, indem ſich ihr Radikal mit dem Chlor vereiniget, ihren Sauerſtoff an das Queckſilber ab, wodurch ſchwarzes Queckſilberoxydul entſteht. Auch der ätz. Ammoniakliquor ſcheidet Queckſilberoxydul aus dem Chlorür ab; dieſes wird ſo erklärt, daß man Waßerzerlegung annimmt, indem ſich der Waſſerſtoff mit dem Ammoniak zu

Ammonium (alſo Ammoniumchlorid) und der Sauerſtoff mit dem Queckſilber vereiniget. Die meiſten unedlern Metalle, welche eine größere Verwandtſchaft zum Chlor haben, ben, zerſetzen das Queckſilberchlorür, und ſcheiden das Queckſilber metalliſch aus. Auch ſolche Subſtanzen, welche ſowohl dem Chlor als auch mit dem Queckſilber feſte Verbindungen eingehen, z. B. Schwefel, Phosphor wirken zerſetzend auf das Calomel. Oxydirte Körper, welche leicht einen Antheil ihres Sauerſtoffes an brennbare Subſtanzen abgeben, vorzüglich Salpeterſäure, oxydiren einen Antheil des Queckſilbers, ſo daß das Chlor ein geringeres Verhältniß davon zurückbehält und ätz. Sublimat bildet.

b) Queckſilberchlorid (ätzender Queckſilberſublimat, Deutochlorür des Queckſilbers, ſalzſaures Queckſilberoxyd). Dieſe Verbindung von 1 Äq. Hy mit 2 Äq. Cl bildet ſich, wenn bei der Einwirkung des Chlors auf das Queckſilber kein Überſchuß an Matall vorhanden iſt, oder wenn man Queckſilber in Königswaſſer oder Queckſilberoxyd in Salzſäure auflöſt, oder auf trocknem Wege, wenn man gleiche Theile ſchwefelſaures Queckſilberoxyd und trocknes Kochſalz zuſammenmengt, und der Sublimation unterwirft, wobei ſchwefelſaures Natron im Rückſtande bleibt. Nach dieſem oder einem ähnlichen Verfahren wird der ätz. Queckſilberſublimat gewöhnlich in chemiſchen Fabriken dargeſtellt.

Man erhält dieſes Queckſilberchlorid gewöhnlich als eine weiße durchſcheinende dichte Maſſe von 5,140 bis 5,200 ſpec. Gew. Auf naſſem Wege dargeſtellt, kryſtalliſirt es in 4 oder 6ſeitigen Prismen; es iſt flüchtiger als das Queckſilberchlorür, und ſchmilzt in der Hitze, wobei es verdampft; es beſitzt keinen Geruch, aber einen äußerſt widerlichen ſchrumpfenden Metallgeſchmack. Bei mittlerer Temperatur löſt es ſich in 18 bis 19 Theilen Waſſer, vom ſiedenden braucht es nur 2 bis 3 Theile; auch löſt es ſich in einer

gleichen und ſelbſt noch geringern Quantität Alkohol ſchon bei mittlerer Temperatur; eben ſo iſt es im Äther, in Salpeterſäure, Salzſäure, Eſſigſäure u. ſ. w. auflöslich. Übrigens beſteht das Queckſilberchlorid aus

1 Äq.	Hy	=	1265,822		74,08
2 „	Cl	=	442,650		25,92
			1708,472		100,00

Die bisherigen Analyſen dieſes Salzes von Prouſt, Zaboada, V. Roſe, Stromeyer u. A. haben es als eine Zuſammenſetzung von 80,5 bis 81 Queckſilberoxyd und 19,5 bis 19 Salzſäure berechnet.

Eine der merkwürdigſten Eigenſchaften des Queckſilberchlorids iſt, daß es ſich wie eine Säure verhält, mithin Queckſilberchlorſäure genannt werden könnte, denn die Auflöſung deſſelben röthet das Lakmus, und die Salzbaſen verbinden ſich damit wie mit einer Säure.

Die Verbindungen der electropoſitiven Metalloide und Metalle mit Chlor, Brom, Jod und Fluor, z. B. der Salmiak, das Kochſalz, das Kaliumbromid, das Kaliumjodid, das Zinkchlorid u. ſ. w. verhalten ſich zum Queckſilberchlorid ebenfalls wie Salzbaſen zu einer Säure; dergleichen queckſilberchlorſaure Salze ſind bereits in großer Menge dargeſtellt worden. Am bekannteſten iſt das queckſilberchlorſaure Ammoniak und der queckſilberchlorſaure Salmiak; das erſtere führt auch den Namen weißer Queckſilberpräcipitat (Mercurius praecipitatus albus) und wird als weißer Niederſchlag erhalten, wenn man eine Auflöſung des Queckſilberoxyds mit Ammoniak vermiſcht, oder wenn eine Solution von Queckſilberchlorid und Salmiak mit reinem und kohlenſaurem Kali oder Natron präcipitirt wird, weil im letztern Falle das zugeſetzte Alkali zerſetzend auf den Salmiak einwirkt. Der Niederſchlag wurde bisher als eine Verbindung von

80 bis 80,26 Proc. Queckſilberoxyd und 20 bis 19,74 Salmiak angeſehen (Hennel und E. G. Mitſcherlich). Durch Behandlung mit vielem Waſſer wird dieſer weiße Präcipitat zerſetzt, indem ſich Salmiak auflöſt, und rothes Queckſilberoxyd bildet. Auch von fixen Alkalien und alkal. Erden wird derſelbe unter Entwicklung von Ammoniak zerſetzt. Die Säuren wirken gleichfalls zerſetzend ein, indem ſie ein Ammoniakſalz erzeugen und Queckſilberchlorid frei machen. Beim Erhitzen bildet ſich aus dem weißen Präcipitat Queckſilberchlorür (Calomel) Ammoniak und Stickgas.

Eine Verbindung des Queckſilberchlorids mit Salmiak, ſonſt Alembrothſalz genannt, iſt im Waſſer weit auflöslicher als das Queckſilberchlorid für ſich, ſie kryſtalliſirt nadelförmig, ſchmilzt in mäßiger Hitze und ſublimirt ſich aus 2 Äq. Queckſilberchlorid und 1 Äq. Salmiak beſtehend.

Wenn eine Auflöſung des Queckſilberchlorids mit ätz. Kali, Natron, Baryt, Kalk ꝛc., zerſetzt wird, ſo bildet ſich ein Niederſchlag von Queckſilberoxyd mit etwas Queckſilberchlorid verbunden, und in der Flüſſigkeit bleibt eine geringe Menge Queckſilber mit Kaliumchlorid ꝛc. aufgelöſt und ſtellt ſo gewiſſermaſſen ein baſiſches queckſilberchlorſaures Kaliumchlorid dar.

Durch verſchiedene organiſche Subſtanzen z. B. durch fette und ätheriſche Öle, wird das Queckſilberchlorid vorzüglich unter Einwirkung der Sonnenſtrahlen ſo zerſetzt, daß ſich Queckſilberchlorür bildet. Die unedlen Metalle, welche eine größere Verwandtſchaft zum Chlor haben, z. B. Arſenik, Antimon, Wismuth ꝛc. zerſetzen in der Wärme, das Queckſilberchlorid ebenfalls, indem ſich metalliſches Queckſilber abſcheidet; daſſelbe bewirkt auch das Zinnchlorür. Silber mit Queckſilberchlorid erhitzt, reißt nur die Hälfte Chlor an ſich, wodurch Hornſilber und Calomel ge-

bildet werden. Einige Schwefelmetalle z. B. Schwefelarſenik, Schwefelantimon, mit Queckſilberchlorid erhitzt, bilden Schwefelqueckſilber (Zinnober) indem ſich das neue Metall mit dem Chor verbindet. Schwefelwaſſerſtoff in unzureichender Menge in eine Auflöſung von Queckſilberchlorid geleitet, erzeugt einen weißen Niederſchlag, welcher nach Heinr. Roſe aus 36,80 Queckſilberchlorid und 63,20 Schwefelqueckſilber, oder aus 81,80 Queckſilber, 9,53 Chlor und 8,67 Schwefel beſteht. In zureichender Menge bewirkt der Schwefelwaſſerſtoff einen ſchwarzbraunen Niederſchlag von Schwefelqueckſilber. — Auf ähnliche Weiſe ſcheint ſich das Phosphorwaſſerſtoffgas zu verhalten. Erhitzt man Phosphor mit trocknem Queckſilberchlorid, ſo bildet ſich Phosphorchlorid, und Queckſilber oder eine Verbindung deſſelben mit Phosphor wird ausgeſchieden.

Mit Brom bildet das Queckſilber ganz analoge und ähnliche Verbindungen wie mit Chlor: nämlich

a) Queckſilberbromür (Bromqueckſilber, Hydrobromſaures Queckſilberoxydul) durch Sublimation eines Gemenges von Queckſilberbromid und Queckſilber erzeugt, ſtellt eine weiße faßerige dem Calomel ähnliche Maſſe dar; auf naſſem Wege aber erzeugt, erſcheint es als weißes Pulver; es beſteht aus 1 Äq. (72,04 Proc.) Hy und 1 Äq. (27,96 Proc.) Br: und iſt in kaltem Waſſer unauflöslich.

b) Queckſilberbromid (Deutobromür des Queckſilbers, hydrobromſaures Queckſilberoxyd), durch Sublimation eines Gemenges aus ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd und Kaliumbromid oder durch Auflöſung des rothen Queckſilberoxyds in Hydrobromſäure bereitet, iſt wie der ätz. Queckſilberſublimat im Waſſer und Alkohol auflöslich, kryſtalliſirt, auf naſſem Wege bereitet, in glänzenden Schuppen oder Blättchen (Löwig), und beſteht aus 1 Äq. (56,30 Proc.) Queckſilber u. 2 Äq. 43,70) Br.

Zu den baſiſchen Subſtanzen, zu den Bromiden des Ammoniums und der übrigen Metalloide u. ſ. w. verhält ſich das Queckſilberbromid ganz nach der Analogie des Queckſilberchlorids. Auch zu Schwefelwaſſerſtoff, zu Metallen, Schwefelmetallen, Säuren u. ſ. w. verhält es ſich auf ähnliche Weiſe.

Mit Jod bildet das Queckſilber

a) ein gelbes Queckſilberjodür (Jodqueckſilber, hydrjodſaures Queckſilberoxydul), welches man am beſten auf naſſem Wege durch Zerſetzung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls mit Kaliumjodid erhält. Anfangs beſitzt der in Waſſer unauflösliche Niederſchlag eine grünlich gelbe Farbe, welche beim Trocknen heller und beim Erhitzen roth wird, und ſublimirbar iſt, indem es ſich zugleich in Queckſilberjodid und metalliſches Queckſilber zerſetzt. Es beſteht aus 1 Äq. (61,78 Proc.) Queckſilber und 1 Äq. (38,22) Jod.

b) Queckſilberjodid (Deutojodür des Queckſilbers, hydrjodſaures Queckſilberoxyd) bildet ſich, wenn Queckſilber mit Joddampf in Berührung kömmt, oder wenn man ſalpeterſaures Queckſilberoxyd, oder Queckſilberchlorid mit Kaliumjodid fällt. Es bildet ein ſehr ſchönes ſcharlachrothes Pulver, welches ſchmelzbar und ſublimirbar iſt, und dabei in rhomboidalen Blättchen kryſtalliſirt. Es iſt in Waſſer unauflöslich, aber leichter in Säuren und Alkohol auflöslich, und beſteht aus 1 Äq. (44,69 Proc.) Hy und 2 Äq. (55,31) J.

Auch das Queckſilberjodid verhält ſich zu den elektropoſitiven Subſtanzen, wie eine Säure zu Salzbaſen, auch wird es von verſchiedenen Metallen, Schwefelmetallen u. ſ. w. auf ähnliche Weiſe zerſetzt wie das Queckſilberchlorid.

Mit Fluor bildet das Queckſilber gleichfalls zwei Verbindungsſtufen, nämlich

a) Queckſilberfluorür (Fluorqueckſilber, flußſaures Queckſilberoxydul) aus 1 Äq. Hy + 1 Äq. F, welches ſich beim Erhitzen eines Gemenges von Queckſilberchlorür und Natriumfluorid ſublimirt, und in Waſſer auflöslich iſt. Durchs Erhitzen des Queckſilberfluorids mit metalliſchem Queckſilber konnte dieſes Fluorür nicht erzeugt werden; auch bewirkt die Flußſäure in einer Solution von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul keinen Niederſchlag.

b) Queckſilberfluorid (Deutofluorür des Queckſilbers, flußſaures Queckſilberoxyd) aus 1 Äq. Hy + 2 Äq. F bildet ſich, wenn man Queckſilberoxyd mit wäßriger Flußſäure behandelt, als hellorangegelbes Pulver, welches bei Zuſatz einer größern Menge Waſſer auflöslich iſt, und beim Abdampfen der Solution in dunkelgelben Prismen kryſtalliſirt. Dieſes kryſtalliſirte Fluorid zerſetzt ſich bei Behandlung mit Waſſer in eine ſaure Auflöſung und in ein unauflösliches baſiſches Salz von gelber Farbe. Wird das Queckſilberfluorid in einem Platingefäße erhitzt, ſo läßt es ſich ſublimiren, wobei aber das Platin angegriffen wird. In einem gläſernen Apparate kann man dieſes Salz noch weniger behandeln, weil ſich das Fluor unter Ausſcheidung von Queckſilber mit Silicium verbindet. Zum Ammoniak, zu den Fluorverbindungen der Metalloide u. ſ. w. verhält ſich das Queckſilberflourid auf analoge Weiſe wie der ätzende Sublimat.

Mit Schwefel verbindet ſich das Queckſilber leicht, und bildet damit gleichfalls zwei beſtimmte Verbindungsſtufen; nämlich

a) Queckſilberſulfür (ſchwarzes Schwefelqueckſilber, Aethiops narcoticus); es wird als ein ſehr zartes ſchwarzes Pulver erhalten, wenn man eine wäſſerige Auflöſung des eſſigſauren oder ſalpeterſauren Queckſil-

beroxyduls durch eine hinreichende Menge Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt, es beſte t aus 2 Äq. Hy + 1 Äq. S, und zerſetzt ſich ſehr leicht, ſchon durch bloßes Drücken oder durchs Erhitzen in Queckſilberſulfurid und metalliſches Queckſilber.

b) Queckſilberſulfurid (Zinnober); dieſe Schwefelungsſtufe findet ſich im Mineralreiche, auch wird ſie in großer Menge fabrikmäßig bereitet, gewöhnlich dadurch, daß man in 1 Theil geſchmolzenen Schwefels 6 bis 7 Theile erwärmten Queckſilbers rührt, wobei im Augenblicke der chemiſchen Vereinigung eine Flamme ausbricht, die man einige Zeit fortbrennen läßt, um den Überſchuß an Schwefel zu entfernen und die Vereinigung gehörig zu vollenden, die geſchmolzene Maſſe iſt ſchwarz; ſie wird hierauf in gläſernen Kolben einer Sublimation unterworfen, wobei ſie ein ſtrahliges Gefüge, einen faſt metalliſchen Glanz, und eine cochenillrothe Farbe annimmt. Dieſe Abänderung der Farbe aus dem Schwarzen in das Rothe rührt offenbar von der polaren Anordnung der kleinſten Theilchen des Zinnobers her. Im Mineralreiche findet ſich derſelbe bisweilen in Rhomboedern und ſechsſeitigen Prismen kryſtalliſirt; er beſitzt ein ſpec. Gewicht von 6,700 bis 8,200. Wird derſelbe zu feinem Pulver zerrieben, ſo nimmt er eine äußerſt lebhafte rothe Farbe an, welche man Zinnoberroth nennt, und die ſich dem Scharlachrothen nähert, daher wird dieſes Queckſilberpräparat auch in der Mahlerei ſehr geſchätzt. Auf naſſem Wege kann man den Zinnober ſogleich als zartes Pulver mit ſeiner lebhafteſten rothen Farbe erhalten, wenn man metalliſches Queckſilber mit erwärmter Schwefelleber-Solution oder mit Spiritus Beguini mehrere Stunden lang ſchüttelt, was am beſten durch Benützung einer Maſchine z. B. einer Mühle geſchieht.

Nach Bucholz ſoll man zur Zinnoberbereitung auf naſſem Wege 4 Theile Queckſilber, 1 Theil Schwefel, 3 Theile ätz. Kali und 6 Theile Waſſer nehmen; Kichoſ ſchreibt vor, auf 300 Theile Queckſilber 68 Schwefel, 160 Kali und 160 Waſſer zu nehmen, das Metall mit dem Schwefel unter Zuſatz einer geringen Menge ätz. Kalilauge bis zum Verſchwinden der Queckſilberkügelchen zu reiben, dann mit der erwärmten Auflöſung des Kali in Waſſer ein paar Stunden lang zu ſchütteln. Das Kali ſcheint vermöge ſeiner den Schwefel auflöſenden Kraft nur vermittelnd zu wirken. Wenn man den Zinnober erhitzt, ſo geht ſeine Farbe ins Braune und endlich ins Schwarze über, bis er ſich als Dampf erhebt, und ohne eine Zerſetzung zu erleiden ſublimirt. Erhitzt man denſelben aber nicht bis zur Verflüchtigung, ſo kehrt beim Abkühlen die zinnoberrothe Farbe wieder zurück. Leitet man in eine Auflöſung von Queckſilberchlorid oder ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd, Schwefelwaſſerſtoff bis zur völligen Zerſetzung des Salzes, ſo präcipitirt ſich das Queckſilberſulphurid als ſchwarzes Pulver, welches der Sublimation unterworfen, ebenfalls rothen Zinnober giebt. Derſelbe beſteht aus

		nach Proust	Seguin	Guibourt	Seſström
1 Aq. Hy =	1265,822	85	85,5	86,21	86,29
1 „ S =	201,165	15	14,5	13,79	13,71
	1466,987	100	100,0	100,00	100,00

In Waſſer, Alkohol und verdünnten Säuren iſt der Zinnober unauflöslich; concentrirte Schwefelſäure aber verwandelt denſelben unter Entwicklung von ſchwefelichter Säure in ſchwefelſaures Queckſilberoxyd. Gewöhnliche Salpeterſäure wirkt nur ſchwach oxydirend darauf ein; Königswaſſer aber zerſetzt ihn mit Heftigkeit, indem ſich, unter Abſcheidung von Schwefel, Queckſilberchlorid bildet.

Die fixen Alkalien und alkaliſchen Erden, ſo wie auch einige unedle Metalle z. B. Eiſen, Zinn und Antimon entziehen in der Hitze dem Zinnober den Schwefel, und machen das Queckſilber frei. Für ſich beim Zutritt der Luft erhitzt verbrennt der Zinnober mit blauer Flamme, es bildet ſich dabei ſchwefelichte Säure und das Queckſilber wird metalliſch ausgeſchieden.

Mit Selen verbindet ſich das Queckſilber auf ähnliche Weiſe wie mit Schwefel; das durch Zuſammenſchmelzen und Sublimiren dargeſtellte Queckſilberſelenid erſcheint entweder in weißen metalliſch glänzenden Blättchen oder als zinnweiße dichte Maſſe.

Mit Phosphor läßt ſich das Queckſilber vereinigen, wenn man die Auflöſung eines Queckſilbesſalzes mit Phosphorwaſſerſtoffgas zerſetzt, oder wenn man Queckſilberoxyd oder Chlorid mit Phosphor erhitzt; die Verbindung iſt ſchwarz oder braun, und wird in der Glühhitze bei abgehaltener Luft in ſeine Beſtandtheile zerlegt.

Mit Boron und Kohlenſtoff hat man das Queckſilber noch nicht verbinden können.

Mit Kohlenſtickſtoff (Kyan) bildet es eine merkwürdige Verbindung, welche

Queckſilberkyanid (Cyanqueckſilber, blauſaures Queckſilber) genannt, und dadurch erhalten wird, daß man Queckſilberoxyd in Hydrokyanſäure auflöſt, wobei ſich unter Wärmeentwicklung der Waſſerſtoff derſelben mit dem Sauerſtoff des Oxydes, und das Metall mit dem Kyan vereiniget. Gewöhnlich bereitet man das Queckſilberkyanid dadurch, daß man 1 Theil Queckſilberoxyd und 2 Theile reines Berlinerblau (Pariſerblau) mit 10 bis 12 Theilen Waſſer eine halbe Stunde oder überhaupt ſo lange kocht, bis das Berlinerblau zerſetzt und in Eiſenoxyd verwandelt iſt,

indem ſich der Sauerſtoff des Queckſilberoxyds mit dem Eiſen des Berlinerblaues vereiniget, während das Kyan des letztern Queckſilberkyanid bildet. Die Flüſſigkeit wird noch heiß filtrirt und zur Kryſtalliſation befördert. Da dieſe Solution anfangs eiſenhaltig iſt, ſo muß man ſie mit etwas Queckſilberoxyd digeriren, um das Eiſen zu oxydiren und auszuſcheiden, und die davon abfiltrirte Flüſſigkeit hierauf mit Hydrokyanſäure ſättigen.

Das Queckſilberkyanid kryſtalliſirt in weißen rechtwinklichen Prismen, löſt ſich bei mittlerer Temperatur in 16 Theilen Waſſers und in der Siedhitze in einer weit geringern Menge desſelben; auch iſt es im Weingeiſte löslich; der Geſchmack dieſes Salzes iſt äuſſerſt widerlich metalliſch wie bei dem ätzenden Sublimat. Es beſteht nach Gay-Lussac aus 1 Äq. (79,91 Proc.) Hy + 2 Äq. (20,09) CN.

Beim Erhitzen wird es ſchwarz und endlich in Kyangas und Queckſilber zerſetzt; wendet man aber dabei eine zu ſtarke Hitze an, ſo zerſetzt ſich auch ein Theil des Kyans in Stickgas und ſtickſtoffhaltige Kohle, auch kann ſich ein Theil des Queckſilberkyanids unzerſetzt ſublimiren. Iſt das Queckſilberkyanid beim Erhitzen waſſerhaltig, ſo bildet ſich durch Waſſerzerſetzung Kohlenſäure, Ammoniak, Blauſäure und Queckſilber. Bei geringerer Temperatur und unter Mitwirkung des Waſſers iſt aber die Affinität zwiſchen Kyan und Queckſilber ſo ſtark, daß man mittelſt Queckſilberoxyd die meiſten Kyanverbindungen, ja ſogar das Kyankalium zerſetzen kann, indem ſich das Kalium und die elektropoſitiven Metalle mit dem Sauerſtoffe des Queckſilberoxyds verbinden; auch widerſteht das Queckſilberkyanid den meiſten Säuren; nur die Hydrochlor- Hydrobrom- Hydrjod- und Hydrothionſäure ſind im Stande es zu zerſetzen, indem ſie ihren Waſſerſtoff an das Kyan abgeben und damit

Blauſäure erzeugen, während ſich die Salzbilder mit dem Queckſilber verbinden. Die concentrirte Schwefelſäure bewirkt ebenfalls eine theilweiſe Zerſetzung; das Queckſilberkyanid ſchwillt darin zu einer kleiſterähnlichen Maſſe auf und entwickelt einen ſchwachen Geruch nach Blauſäure, beim Erhitzen bildet ſich ſchwefelſaures Queckſilberoxyd, Ammoniak, kohlenſaures und ſchwefelichtſaures Gas. Übrigens iſt das Queckſilberkyanid fähig Queckſilberoxyd aufzulöſen, und ſo ein Kyanqueckſilberoxyd darzuſtellen.

Löſt man das Queckſilberkyanid in Kaliumkyanid auf, ſo erhält man beim Abdampfen weiße regelmäßige Oktaeder von Kalium-Queckſilberkyanid (queckſilberblauſaurem Kali), welches beim Erhitzen unter heftigem Verkniſtern ſchmilzt, und Dämpfe von Kyan und Queckſilber von ſich giebt. So kann das Queckſilberkyanid noch einige andere kryſtalliſirbare und in Waſſer auflösliche Verbindungen z. B. mit Kaliumchlorid, Kaliumjodid, chromſaurem Kali u. ſ. w. eingehen, weil es ſich überhaupt nach Analogie des Queckſilberchlorids wie ein elektronegativer oder ſäureähnlicher Körper verhält.

Ein Queckſilber-Schwefelkyanid (Schwefelblauſaures Queckſilberoxyd) erhält man durch Auflöſung des Queckſilberoxyds in liquider Schwefelblauſäure bis zur Neutraliſation; es kryſtalliſirt in langen ſtrahlig zuſammengeſetzten Prismen, die einen ſcharfen metalliſchen Geſchmack beſitzen, und in Waſſer auflöslich ſind. Beim Erhitzen in einem Deſtillirapparat entwickelt ſich daraus kohlenſaures Ammoniak, Stickgas, Schwefelkohlenſtoff und Kyangas, und im Rückſtande bleibt eine gelbliche oder bräunliche Verbindung von Kyan und Schwefel.

Erhitzt man eine Auflöſung des Queckſilber-Schwefelkyanids mit einem Überſchuß an Queckſilberoxyd, ſo bildet ſich ein Queckſilberſchwefelkyanür als citronengelbes in

Waſſer unauflösliches Pulver. Man erhält es auch, wenn Queckſilberkyanid mit 1/5 Schwefel in kleinen Stücken vermiſcht und in einer Retorte langſam erhitzt wird, wobei ſich die Maſſe unter Entwicklung von Kyangas, Stickgas und Schwefelkohlenſtoff ſtark aufbläht. Bei ſtärkerer Erhitzung wird auch das zurückbleibende Schwefelkyanür zerſetzt, und in Kyangas und Zinnober verwandelt. Von Säuren und ſogar vom Königswaſſer wird es gar nicht oder nur langſam zerſetzt (Berzelius).

Ein Queckſilber-Eiſenkyanid (eiſenblauſaures Queckſiberoxyd) bildet ſich, wenn man Queckſilberoxyd und Berlinerblau im Überſchuſſe mit kochendem Waſſer behandelt; die Verbindung kryſtalliſirt aus der Auflöſung in gelben Prismen, durch Queckſilberoxyd wird daraus Eiſenoxyd abgeſchieden. Eiſenblauſaures Kali erzeugt mit Queckſilberchlorid einen weißen Niederſchlag, welcher vom kochenden Waſſer zerſetzt wird, indem ſich Queckſilberkyanid auflöſt und Eiſenkyanür ausſcheidet.

Mit Azotwaſſerſtoff (Ammonium) bildet das Queckſilber eine merkwürdige metalliſche weiche Verbindung, wenn man Ammoniak oder ein Ammoniakſalz in Berührung mit Queckſilber durch galvaniſche Elektricität zerſetzt (S. B. I. S. 247).

Ob das Queckſilber mit reinem Waſſerſtoff eine Verbindung einzugehen vermöge, iſt noch nicht entſchieden. Auf einem Schiffe hat man einmal die Beobachtung gemacht, daß ſich aus dem untern Schiffsraum, wo zufällig Queckſilber in das ſtehende faulige Waſſer gefloſſen war, ein Gas entwickelte, welches bei der Schiffsmannſchaft einen heftigen Speichelfluß erregte, und metalliſche Gegenſtände mit Queckſilber überzog (Burnett). Es iſt nicht erwieſen, daß dieſe Erſcheinung von einem queckſilberhaltigen Waſſerſtoffgas veranlaßt worden ſey, es konnten ſich auch auſſerdem Queckſilberdämpfe im Schiffe verbreitet haben.

Mit den Metalloiden, mit Kalium, Natrium (Lithium?) Baryum, Strontium und Calcium verbindet ſich das Queckſilber ſchon bei gewöhnlicher Temperatur, und die Mitwirkung dieſes Metalls befördert gar ſehr die Desoxydation der Alkalien und alkaliſchen Erden am negativen Pole der galvaniſchen Säule. Die Verbindungen ſind zinnweiß, metalliſch-glänzend, bei gewöhnlicher Temperatur feſt oder dicklich je nach der Proportion des Metalloides; durch Luft und Waſſer werden ſie ſehr bald zerſetzt, indem ſich die Metalloide oxydiren und das Queckſilber wieder in Freiheit ſetzen.

Die Metalle bilden mit dem Queckſilber diejenigen Verbindungen, welche man Amalgame nennt; der Verbindungsprozeß wird auch Verquickung oder Anquickung genannt. Diejenigen Metalle, welche eine vorzügliche Affinität zum Queckſilber beſitzen, wie Bi, Zn, Kd, Sn, Pb, Ag, Au, verbinden ſich damit ſchon in der Kälte, und ganz vorzüglich leicht bei erhöhter Temperatur, und bilden ſtöchiometriſche kryſtalliſirbare Amalgame, welche jedoch in einem Überſchuß von Queckſilber auflöslich ſind. Das Wismuth-Amalgam aus 1 Theil Bi mit 2 Hy iſt anfangs weich, dann wird es kryſtalliniſch körnig. — Das Zinkamalgam aus 2 Theilen Zn mit 5 Hy iſt feſt und in 6ſeitigen Blättchen kryſtalliniſch. 8 Thle Zn geben mit 1 H ein ſprödes Amalgam, welches mit kochender Kalilauge behandelt das Waſſer zerlegt, und reines Waſſerſtoffgas liefert (Biſchof). — Ein Kadmiumamalgam aus 21,74 Proc. Kd und 78,26 Hy kryſtalliſirt in Octaedern, iſt ſpecifiſch ſchwerer als Queckſilber und ſchmilzt bei 75° C. — Das Zinnamalgam kryſtalliſirt in Würfeln. — Das Bleiamalgam aus 2 Pb + 3 Hy iſt ebenfalls kryſtalliniſch körnig. Ein feſtes Bleiamalgam wird beim Vermiſchen mit feſtem Wismuthamalgam unter Wärmeabſorption flüſſig. — Das Silberamalgam

kömmt ſchon kryſtalliniſch im Mineralreiche vor, und erſcheint in Octaedern oder Rhomboidaldodekaedern; es läßt ſich auch künſtlich kryſtalliſiren, wenn man 3 Theile einer geſättigten Auflöſung von ſalpeterſaurem Silber mit 2 Theilen einer geſättigten Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul vermiſcht, und in dieſe Flüſſigkeit ein Amalgam von 1 Theil Silber mit 7 Theilen Queckſilber legt. Nach 2 bis 3 Tagen findet man eine Menge metalliſchglänzender Kryſtalle, die eine Veräſtlung bis zur Oberfläche der Flüſſigkeit bilden, und die man Dianenbaum nannte. Die Bildung dieſer Kryſtalle gründet ſich nämlich auf die größere Affinität des Queckſilbers zur Salpeterſäure, indem es ſich aus dem Amalgam auflöſt, wodurch das Silber aus der Solution reguliniſch ausgeſchieden wird und mit Queckſilber in Verbindung tritt. Dieſes kryſtalliniſche Silber-Amalgam enthält 35 Procent Silber auf 65 Queckſilber. Übrigens läßt ſich das Silberamalgam auch auf trocknem Wege darſtellen, wenn man feinzertheiltes Silber (reguliniſchen Präcipitat oder Blattſilber) mit Queckſilber erhitzt. — Das Goldamalgam aus 1 Theil Au und 6 Theilen Hy kryſtalliſirt in 4ſeitigen Prismen. Alle dieſe Amalgame ſind weiß, metalliſch glänzend, in der Wärme ſchmelzbar und bei höherer Temperatur zerſetzbar, indem ſich in der Glühhitze das Queckſilber durch Deſtillation davon trennen läßt, nur das Wismuth (auch wohl das Zink und Kadmium) geht zum Theil mit dem Queckſilber verbunden in die Vorlage über. —

Das Kupfer beſitzt zum Queckſilber eine ſchwächere Affinität als die bisher genannten Metalle, denn es wird davon, wenn es ſich nicht in einem ſehr fein zertheilten Zuſtande befindet, in der Kälte nicht aufgelöſt. Wenn man aber in eine Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls oder des Queckſilberchlorids blankes Kupfer bringt, ſo reducirt ſich das Queckſilber ſogleich und verbindet ſich ober-

flächlich mit dem Kupfer. Auch läßt ſich ein Kupferamalgam darſtellen, wenn man 5 Theile Grünſpan, 2 Theile Kochſalz und etwas Eſſig mit 4 Thlen Queckſilber zuſammen reibt, und hierauf das Amalgam mit Waſſer auswäſcht; es beſitzt eine röthlichweiße Farbe. — Platin und Palladium werden ebenfalls vom Queckſilber nicht aufgelöſt, wenn ſie im zuſammenhängenden Zuſtande und in der Kälte damit in Berührung kommen; laſſen ſich aber im höchſt fein zertheilten Zuſtande leicht amalgamiren. — Das Arſenik bildet über Feuer ein graues Amalgam. — Das Antimon und Tellur verbinden ſich gleichfalls nur bei erhöhter Temperatur mit dem Queckſilber und bilden ein zinnweißes körniges Amalgam. — Das Eiſen beſitzt eine ſo ſchwache Affinität zum Queckſilber, daß man letzteres in eiſernen Gefäßen aufbewahren ja ſogar deſtilliren kann, ohne daß eine Verbindung erfolgt. Nach Aiken ſoll man aber doch ein Eiſenamalgam erhalten, wenn man Eiſenchlorür durchs Reiben mit Zinkamalgam zerſetzt, und das Gemenge in der Hitze knetet. — Kobalt und Nickel konnte man noch gar nicht amalgamiren.

§. 291.

Queckſilberoxydul, ſchwarzes Queckſilberoxyd, Protoxyd des Queckſilbers

($\dot{Hy} = 2631{,}644.$)

Wir kennen es eigentlich nur in Verbindung mit Säuren, denn es iſt kaum möglich daſſelbe für ſich völlig rein darzuſtellen; zerſetzt man nämlich ein Queckſilberoxydulſalz, z. B. ſalpeterſaures Queckſilberoxydul mit einem fixen Alkali, ſo erhält man einen graulichſchwarzen Niederſchlag, in welchem man mit Hülfe des Vergrößerungsglaſes und nach einigem Zuſammendrücken ſelbſt mit freiem Auge kleine Queckſilberkügelchen eingemengt findet, indem

ein Theil des Oxyduls ſich in Oxyd verwandelt hat; auch findet man in dem Niederſchlage ein baſiſches Nitrat. Zerſetzt man das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul mit ätzendem Ammoniak, ſo findet man in dem ſchwarzen Niederſchlage auch ein Doppelſalz aus Salpeterſäure, Ammoniak und Queckſilberoxyd bald in größerer bald in geringerer Menge, je nachdem man mehr oder weniger Ammoniak zur Fällung angewendet hat. Dieſer gemengte Niederſchlag wird in der Medicin angewendet unter dem Namen Mercurius solubilis Hahnemanni. Weniger unrein erhält man das Queckſilberoxydul, wenn man Queckſilberchlorür als höchſt feines Pulver mit einem Überſchuſſe ſehr verdünnter ätzender Kalilauge anhaltend ſchüttelt, den ſchwarzen Niederſchlag hierauf auf einem Filter ſammelt, und nach ſorgfältigem Auswaſchen bei gewöhnlicher Temperatur im Schatten trocknet. Dieſes Queckſilberoxydul erſcheint als ein ſehr zartes graulich-ſchwarzes geſchmack- und geruchloſes Pulver, welches aus

		nach Sefström	Fourcroy u. Thénard	Donavan	Guibourt
2 Äq. Hy =	2531,644	96,2	96,16	96,04	95,69
1 ‑ O =	100.000	3,8	3,84	3,96	4,31
	2631,644	100,0	100,00	100,00	100,00

beſteht.

Es hält ſeinen Sauerſtoff nur ſehr locker gebunden, und wird ſchon durch die Sonnenſtrahlen, ſo wie auch durch mäßiges Erhitzen in Metall und Oxyd zerſetzt.

Zu Säuren hat es aber eine ausgezeichnete Affinität; es bildet mit den meiſten derſelben weiße oder gelbliche (nur das Chromat iſt ſcharlachroth) in Waſſer unauflösliche oder nur durch theilweiſe Zerſetzung unvollkommen auflösliche Salze, daher bildet das ſalpeterſaure Queckſilberoxydul mit den meiſten Säuren und ihren Salzen, z. B. mit den alkaliſchen Sulfaten und Sulfiten, mit den Sele-

naten, Phosphaten, Boraten, Carbonaten, Oxalaten, Tartaraten, Citraten, Succinaten, Benzoaten, Sacchardlocta- ten, Gallaten, Tannaten, Oleinaten, Margarinaten und Stearinaten, und mit einer Menge anderer organiſchen Subſtanzen, ferner mit den Silicaten, Molybdaten, Arſeniaten und Arſeniten, Stibiaten, Chromaten u. ſ. w. Niederſchläge, wovon die meiſten in freier Säure, vorzüglich in Salpeterſäure auflöslich ſind. Auch die auflöslichſten Queckſilberoxydulſalze, das Nitrat und Acetat, ſind eigentlich nur ſaure Salze, denn die einfachen Queckſilberoxydulſalze beſitzen die Eigenſchaft bei Behandlung mit Waſſer ſich in baſiſche in Waſſer unauflösliche, und in ſaure auflösliche zu zerſetzen. Dieſe Queckſilberſalze beſitzen faſt durchaus einen widerlichen metalliſchen Geſchmack; in der Hitze werden ſie zerſetzt und verflüchtiget. Durch Hydrochlorſäure und andere auflösliche Chlorverbindungen, durch Hydrobromſäure, Hydrjodſäure und Hydrothionſäure werden ſie gleichfalls zerſetzt, und in Queckſilberchlorür u. ſ. w. umgebildet; auch bewirken mehrere unedle elektropoſitive Metalle, vorzüglich das Kupfer eine Reduction des Queckſilbers. Das Zinnchlorür bewirkt daſſelbe.

Die wichtigſten Queckſilberoxydulſalze ſind folgende:

Salpeterſaures Queckſilberoxydul (Queckſilberſalpeter); man bereitet es am beſten dadurch, daß man 4 Theile Queckſilber mit 2 bis 3 Theilen verdünnter Salpeterſäure, welche man mit der Hälfte ihres Gewichts Waſſer noch mehr verdünnt hat, in einem weithalſigen Gefäße übergießt, und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur ſtehen läßt, bis ſich kein Queckſilber mehr auflöſt, und der größte Theil des Salzes in Kryſtallen angeſchoſſen iſt.

Dieſe Kryſtalle ſind nun das einfachſalpeterſaure Queckſilberoxydul, welches mit kaltem deſtillirten Waſſer abgewaſchen, und im Schatten getrocknet

werden muß. Die davon abgegoſſene Flüſſigkeit enthält ein ſaurer Nitrat. Das einfache oder neutrale Nitrat kryſtalliſirt in anſehnlichen, weißen durchſcheinenden Octaedern oder Prismen, welche nach C. G. Mitſcherlich aus 73,78 Proc. Queckſilberoxydul, 19,57 Salpeterſäure und 6,65 Waſſer beſtehen. Wenn man dieſes Salz zerreibt und mit Waſſer behandelt, ſo zerlegt es ſich in ein ſaures Nitrat, welches ſich auflöſt, und in ein baſiſches, welches mit gelblicher Farbe unaufgelöſt zurückbleibt. Behandelt man dieſes letztere mit ſehr vielem heiſſem Waſſer, ſo löſt ſich immer wieder ein ſaures Salz auf und der Rückſtand nimmt bei fortgeſetztem Reiben eine graue Farbe an und enthält nun ein überbaſiſches Nitrat.

Läßt man bei der Bildung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls einen Überſchuß von Queckſilber längere Zeit einwirken, ſo ändern ſich nach C. G. Mitſcherlichs Verſuchen die zuerſt entſtandenen Kryſtalle in ein baſiſches ſalpeterſaures Queckſilberoxydul um, welches mit Kochſalz nicht mehr, wie das einfache Nitrat, einen weißen, ſondern einen grünlichen Niederſchlag aus Chlorür und Oxydul gemengt, giebt, und 82,09 Proc. Queckſilberoxydul 14,21 Salpeterſäure und 3,70 Waſſer enthält. Derſelbe Chemiker fand, daß ſich baſiſches hypoſalpetrigſaures Queckſilberoxydul bildet, wenn man das einfachſalpeterſaure Queckſilberoxydul entweder für ſich oder über metalliſchem Queckſilber erhitzt, oder wenn man eine Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls mit Queckſilber kocht, bis die Flüſſigkeit gelb geworden iſt. Dieſes citronengelbe Hyponitrit iſt im Waſſer nur wenig löslich.

Das ſaure ſalpeterſaure Queckſilberoxydul erhält man jederzeit als ungefärbte waſſerklare Solution, wenn man Queckſilber in der Kälte mit ſehr verdünnter Salpeterſäure behandelt, oder wenn man das einfache

Nitrat in Waſſer, welches mit etwas Salpeterſäure angeſäuert iſt, auflöſt. Dieſe Solution färbt die Haut purpur oder ſchwärzlich, und nimmt durch Zerſetzung eines Theils ſeiner Säure gerne Sauerſtoff auf, um ſich in ſalpeterſaures Queckſilberoxyd zu verwandeln.

Eine Auflöſung des ſauren ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls, mit ſalpeterſaurem Ammoniak vermiſcht und zur Kryſtalliſation abgedampft, giebt ein in Prismen kryſtalliſirtes Doppelſalz (Pagenſtecher). Wird die Auflöſung des ſauren ſalpeterſaurem Queckſilberoxyduls mit einer größern Menge Salpeterſäure oder mit ſalpeterſaurem Ammoniak, hierauf mit ätzendem Ammoniak bis zur völligen Sättigung der Säure vermiſcht, ſo verwandelt ſich der anfangs ſchwarze Niederſchlag ins Weiße und ſtellt nun ein Doppelſalz dar, welches nach Soubeiran auf 92,3 Queckſilberoxydul 7,6 ſalpeterſaures Ammoniak enthält, in Waſſer unauflöslich iſt, von Salpeterſäure aber aufgelöſt wird.

Chlorſaures Queckſilberoxydul kryſtalliſirt in grünlichgelben Körnern, iſt in kochendem Waſſer nur wenig auflöslich, und verpufft auf erhitztem Platin mit rother Flamme (Vauquelin).

Jodſaures Queckſilberoxydul fällt bei Vermiſchung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls mit jodſaurem Kali als weißer in Waſſer ſchwerauflöslicher Niederſchlag zu Boden (Vauquelin).

Schwefelſaures Queckſilberoxydul. 2 Thle Queckſilber werden mit 3 Theilen conc. Schwefelſäure bei gelindem Feuer ſo lange erhitzt, bis ſich das Metall unter Entwicklung von ſchwefelichter Säure in ein weißes Pulver verwandelt hat, welches man durch Abwaſchen mit wenig kaltem Waſſer reiniget. Auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft kann man es aus ſalpeterſaurem Queck-

ſilberoxydul mittelſt Schwefelſäure oder ſchwefelſaurem Natron fällen. Dieſes Queckſilberoxydulſulfat ſtellt ein weißes Pulver dar, und enthält nach *Fourcroy* 83 Proc. $\underline{Hy}$, 12 $\ddot{S}$ 5 $\dot{H}$. Wenn man es mit heißem Waſſer behandelt, ſo löſt ſich ein *ſaures ſchwefelſaures Queckſilberoxydul*, woraus beim Erkalten das einfache Sulfat in ſechsſeitigen Prismen kryſtalliſirt, und im Rückſtande bleibt *baſiſches ſchwefelſaures Queckſilberoxydul* als gelbes Pulver. Bei wiederholtem Auskochen mit Waſſer löſt ſich immer wieder etwas ſchwefelſaures Queckſilberoxydul auf, und im Rückſtande bleibt ein überbaſiſches Sulfat als grünlich graues Pulver.

Phosphorſaures Queckſilberoxydul fällt als weißes Pulver nieder, wenn man ſalpeterſaures Queckſilberoxydul mit phosphorſaurem Natron vermiſcht; es iſt im Waſſer völlig unauflöslich und beſteht nach *Tromsdorff* aus 2 Äq. (85,90 Proc.) Oxydul und 1 Äq. (14,40) Säure. Durch Hydrochlorſäure wird es zerſetzt, es bildet ſich Queckſilberchlorid, welches ſich nebſt freigewordener Posphorſäure auflöſt, und im Rückſtande bleibt metalliſches Queckſilber, welches den unzerſetzten Antheil des Salzes grau färbt.

Kohlenſaures Queckſilberoxydul. Da die Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyduls ſtets freie Säure enthält, ſo kann man es als weißes einfaches Carbonat nur mit doppelkohlenſaurem Kali oder Natron fällen. Nimmt man gewöhnliches einfachkohlenſaures Kali oder Natron, ſo erhält man ein graues Gemenge von reinem und kohlenſaurem Queckſilberoxydul; nimmt man zur Fällung kohlenſaures Ammoniak, ſo enthält der graue Niederſchlag, welcher Mercurius cinereus Blackii genannt worden iſt, zugleich auch ein unauflösliches Doppelſalz aus Ammoniak, Queckſilberoxydul und Salpeterſäure.

Eſſigſaures Queckſilberoxydul erhält man entweder durch Auflöſung des Queckſilberoxyduls in erhitzter Eſſigſäure, oder auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft aus ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul durch Beimiſchung von eſſigſaurem Kali in geringem Überſchuſſe. Beim Erkalten kryſtalliſirt das Queckſilberacetat in dünnen perlmutterartig glänzenden weißen Schuppen, welche beim Trocknen an der Luft durch Verlurſt an Eſſigſäure gerne eine graue Farbe annehmen, und aus

	nach Dumas	Garot	Stromeyer
Queckſilberoxydul	80,66	79,7	77,961
Eſſigſäure	19,34	20,3	22,039
	100,00	100,0	100,000

beſtehen.

Durch Behandlung mit Waſſer zerſetzt ſich dieſes Salz in ein ſaures auflösliches und ein baſiſches unauflösliches Acetat, welches bei fortgeſetzter Behandlung mit heißem Waſſer grau wird und endlich etwas metalliſches Queckſilber von ſich giebt, indem ſich eſſigſaures Queckſilberoxyd bildet. In erwärmter Eſſigſäure löſt es ſich zu einem ſauren eſſigſauren Queckſilberoxydul.

Ameiſenſaures Queckſilberoxydul wird durch Auflöſung des Queckſilberoxyduls in Ameiſenſäure als eine weiße glimmerartig glänzende, aus zarten vierſeitigen Prismen beſtehende Maſſe erhalten, welche im Waſſer auflöslich iſt beim Trocknen grauſchwarz wird, und ſchon durch mäßiges Erwärmen oder durch den Stoß in metalliſches Queckſilber und Ameiſenſäure zerſetzt wird (Göbel).

Chromſaures Queckſilberoxydul fällt als ſcharlachrothes Pulver nieder, wenn man chromſaures Kali mit einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul vermiſcht. Dieſes Queckſilberchromat enthält nach Godon

de St. Menin 83 Proc. Queckſilberoxydul und 17 Chromſäure. Von freier Salpeterſäure wird es aufgelöſt. In der Glühhitze entweichen daraus Sauerſtoffgas und Queckſilber, und im Rückſtande bleibt Chromoxydul.

§. 292.

Queckſilberoxyd, rother Queckſilberpräcipitat (Hy = 1365,822).

Wenn das Queckſilber in einem langhalſigen offenen Kolben bis zum anfangenden Kochen und ſtarken Dampfen anhaltend erhitzt wird, ſo zieht es zwar Sauerſtoff aus der Luft an, und verwandelt ſich nach und nach in ein rothes Pulver, welches von den Alten Mercurius praecipitatus per se genannt worden iſt, allein dieſe Operation iſt höchſt langwierig, denn es vergehen mehrere Wochen, um das Oxyd in einiger Quantität zu erhalten, daher hat man dieſen Weg verlaſſen, und dafür folgenden eingeſchlagen, welcher auch in chemiſchen Fabriken befolgt wird:

Man erhitzt kryſtalliſirtes ſalpeterſaures Queckſilberoxydul oder Oxyd in einer Retorte, oder in einem Kolben oder auch nur in einem Tiegel, bei gelindem Feuer langſam und nicht völlig bis zum Glühen, wobei die Salpeterſäure zerſetzt und ausgetrieben wird, ſo lange bis ſich keine rothen Dämpfe mehr zeigen, und ein in den Hals der Retorte geſteckter glimmender Span anfängt ſich zu entflammen, worauf man das Feuer ſogleich vermindert und das Ganze langſam erkalten läßt. Das auf dieſem Wege dargeſtellte Queckſilberoxyd erſcheint in ſchönen gelblichrothen glänzenden kryſtalliniſchen Schuppen von 11,074 bis 11,290 ſpec. Gew. und kömmt als Mercurius praecipitatus ruber im Handel vor.

Wenn man das ſalpeterſaure Queckſilberoxyd vor der Zerſetzung mit noch eben ſoviel Queckſilber, als darin be-

reits enthalten iſt, unter Zuſatz von etwas Waſſer zuſammenreibt, und dieſes Pulver hierauf auf die angegebene Weiſe erhitzt, ſo erhält man ebenfalls rothes Queckſilberoxyd, und zwar bei gleichem Aufwand an Salpeterſäure eine bedeutend größere Menge, weil die Salpeterſäure, welche bei der Zerſetzung des einfachen Nitrats größtentheils unzerſetzt fortgetrieben wird, zur Oxydation des im Überſchuſſe zugeſetzten Queckſilberoxydes dient; allein das auf dieſe Weiſe dargeſtellte Oxyd ſtellt nur ein mattes gelblich rothes Pulver dar, welches kein kryſtalliniſches Gefüge und wenig Glanz beſitzt.

Das rothe Queckſilberoxyd beſitzt einen ſcharfen Metallgeſchmack, und iſt nach Thomſon etwas im Waſſer auflöslich; nicht ſelten enthält es aber einen Rückhalt von unzerſetztem ſalpeterſauren Queckſilberoxyd. Beim Erhitzen nimmt es eine dunkelrothe beinahe bläuliche Farbe an, die aber beim Erkalten wieder ins Gelblichrothe zurückkehrt. Wird aber die Erhitzung bis zum Glühen geſteigert, ſo zerſetzt es ſich vollſtändig in Sauerſtoffgas und Queckſilberdampf. Auch die Sonnenſtrahlen bewirken eine theilweiſe Zerſetzung und färben es unter Sauerſtoff-Entwicklung oberflächlich grau. Wegen der geringen Affinität des Queckſilbers zum Sauerſtoff, wird das Oxyd vom Schwefel, Phosphor u. ſ. w. beym Erhitzen mit Heftigkeit zerſetzt. Übrigens beſteht es aus

		nach Sefström	Fourc. und Thénard	Proust	Rose
1 Äq. Hy =	1265,822	92,68	92,4	92	91 bis 90,5
1 „ O =	100,000	7,32	7,6	8	9 „ 9,5
	1365,822	100,00	100,0	100	100 100,0

Wenn man Queckſilberchlorid oder ſalpeterſaures Queckſilberoxyd mit einem fixen ätzenden Alkali im Überſchuſſe zerſetzt, ſo erhält man einen gelben Niederſchlag,

welcher ein Queckſilberoxyd-Hydrat darſtellt, aber gewöhnlich mit einem baſiſchen Salze verunreiniget iſt.

Mit Säuren bildet das Queckſilberoxyd faſt durchaus weiße und gelbe Salze, welche einen ſehr widerlichen Metallgeſchmack beſitzen, und im Waſſer auflöslicher ſind als die Queckſilberoxydulſalze. Sie unterſcheiden ſich von dieſen auch dadurch, daß ſie mit den fixen ätz. Alkalien und alkal. Erden einen gelben oder ziegelfarbigen, mit ätz. und kohlenſaurem Ammoniak einen weißen und mit Jodkalium einen ſcharlachrothen Niederſchlag geben, hingegen von der Salzſäure und von den Chlorſalzen, ſowie auch von den ſchwefelſauren und chromſauren Alkalien gar nicht verändert werden. Vom Schwefelwaſſerſtoff werden die auflöslichen Queckſilberoxydſalze anfangs weiß, und bei größerer Menge des Fällungsmittels endlich ſchwarz niederſchlagen. Die wichtigern Queckſilberoxydſalze ſind folgende:

Salpeterſaures Queckſilberoxyd; es wird gebildet, wenn man Queckſilber in überſchüſſiger kochender Salpeterſäure auflöſt, und die Solution ſo lange erwärmt, bis eine Probe davon von der Salzſäure nicht mehr getrübt wird; oder wenn man rothes Queckſilberoxyd in Salpeterſäure bis zur Sättigung auflöſt. Dieſe Solution enthält ein ſaures Queckſilberoxydnitrat, welches ſehr ätzend ſcharf iſt, und die Haut dunkelroth färbt; es kann bis zu 3,470 ſpec. Gew. abgedampft werden, ohne ſich zu zerſetzen. Bei fernerm Abdampfen kryſtalliſirt ein baſiſches ſalpeterſaures Queckſilberoxyd in ungefärbten Nadeln oder Prismen, welches nach E. G. Mitſcherlich aus 75,88 Proc. Queckſilberoxyd 18,9 Salpeterſäure, und 5,22 Waſſer beſteht. Dieſes Salz zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und zerſetzt ſich bei Behandlung mit Waſſer in ein ſaures auflösliches, und in ein überbaſiſches unauflösliches Nitrat, welches 88 Proc. Oxyd auf 12

Säure enthält (Braamcamp und Siqueira-Oliva), und bei fortgeſetztem Behandeln mit heißem Waſſer immer noch mehr Säure mit wenigem Oxyde verliert, ſo daß zuletzt beinahe reines Queckſilberoxyd im Rückſtande bleibt.

Das ſalpeterſaure Queckſilberoxyd hat eine auffallende Neigung mit Ammoniak ein Doppelſalz zu bilden, welches als ſaures Salz auflölich und kryſtalliſirbar iſt (Pagenſtecher); man erhält es dadurch, daß man eine möglichſt concentrirte Auflöſung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyds mit ſalpeterſaurem Ammoniak vermiſcht und zur Kryſtalliſation befördert. Als baſiſches ſalpeterſaures Ammoniak-Queckſilberoxyd erhält man das Doppelſalz, wenn man die Solution des ſalpeterſauren Queckſilberoxyds mit ſo viel Ammoniak verſetzt, daß dieſes im geringen Überſchuſſe vorhanden iſt; das Salz fällt als weißer, in Waſſer und verdünnten Säuren unauflöslicher Niederſchlag zu Boden; es beſteht nach Soubeiran aus 86,40 Proc. Queckſilberoxyd, 3,27 Ammoniak, und 10,33 Salpeterſäure; nach E. G. Mitſcherlich aus 82,16 Queckſilberoxyd 4,27 Ammoniak und 13,57 Salpeterſäure. Im wäßrigen Ammoniak iſt es nach Soubeiran etwas auflöslich, und beim Abdampfen dieſer Solution erhält man gelbliche Kryſtalle. Durch Salzſäure wird es zerſetzt.

Knallqueckſilber, Knallſaures Queckſilberoxyd. Dieſe merkwürdige Verbindung des Queckſilberoxyds mit den Elementen der Salpeterſäure und des Alkohols wurde von Howard entdeckt und kürzlich von Liebig genauer unterſucht. Man kann es nach Howard erhalten, wenn man rothes Queckſilberoxyd mit Salpeterſäure und Alkohol übergießt, wobei ein ſtarkes Erhitzen und Aufwallen unter Entwicklung von Salpeteräther und Queckſilberdampf erfolgt, und endlich ein weißer kryſtalliniſcher Niederſchlag entſteht, welcher das Knallqueckſilber

iſt. Vortheilhafter iſt es, wenn man 2 Drachmen Queckſilber in 6 Drachmen (oder überhaupt in einer zur vollſtändigen Auflöſung hinreichenden Menge) ſtarker Salpeterſäure in der Wärme auflöſt, und die Solution mit 1 Unze höchſt rectificirten Weingeiſtes vermiſcht, wobei eine ſtarke Bewegung und Entwicklung von Salpeteräther und Queckſilberdampf erfolgt. Anfangs ſetzt ſich gewöhnlich ein weißes Pulver zu Boden, welches unverändertes ſalpeterſaures Queckſilberoxyd iſt, und bald wieder verſchwindet. Endlich trübt ſich die Flüſſigkeit neuerdings, und nun iſt es Zeit ſie vom Feuer zu entfernen; es bildet ſich beim Erkalten ein grauer kryſtalliniſcher Niederſchlag von unreinem Knallqueckſilber. Nach Liebig ſoll man auf 100 Gran Queckſilber 1 1/2 Unzen ſtarke Salpeterſäure und nach vollendeter Auflöſung 2 Unzen Alkohol nehmen. Das Knallqueckſilber wird auf einem Filter geſammelt, mit wenigem kalten Waſſer abgewaſchen und bei mäßiger Wärme getrocknet; es kann von 100 Gran Queckſilber 120 bis 132 Gran betragen.

In der davon abfiltrirten Mutterlauge iſt noch ein Antheil Knallqueckſilber aufgelöſt, welches beim Abdampfen und Abkühlen herauskryſtalliſirt, auſſerdem findet ſich darin oxalſaures Queckſilberoxyd in freier Salpeterſäure aufgelöſt. Um das Knallqueckſilber von dem beigemengten metalliſchen Queckſilber zu reinigen, muß man es in kochendem Waſſer auflöſen und kryſtalliſiren laſſen; es ſchießt in gelblich weißen ſeidenartig glänzenden Nadeln an, welche einen ſüßlichen Metallgeſchmack beſitzen, in kaltem Waſſer faſt unlöslich, im kochenden Waſſer hingegen leichter auflöslich ſind, und beim trocknen Reiben oder Schlagen, beim Erhitzen bis zu 187°, bei Berührung mit concentr. Schwefelſäure, ferner durch den electriſchen Funken, durch den Funken aus Stahl und Stein, durch Zunder u. ſ. w. mit auſſerordentlicher Gewalt und durchdringendem Knall ver-

puffen. Howard hat geglaubt, daß man das Knallquecksilber wie Schießpulver gebrauchen könne, allein bei den damit angeſtellten Verſuchen zerſprangen die Kanonen, während die Kugeln nur wenige Klafter weit geſchleudert wurden. Es ſcheint ſich alſo bei der Verpuffung des Knallquecksilbers das Gas daraus weit raſcher zu entwickeln, wie aus dem Schießpulver, ſo daß die Detonation geendigt iſt, bevor die Kugel den Lauf verlaſſen kann. 3½ Gran Knallquecksilber reichen hin, um ſtarke Gewehre zu zerſprengen *). Von 10 Gran erhält man bei der Verpuffung 4 Kubikzoll Gas aus Kohlenſäure, Stickſtoff, Salpetergas, Waſſer- und Queckſilberdampf beſtehend (Howard). Liebig zerſetzte das Knallquecksilber mit reiner Magneſia, und erhielt von 100 Gran 25,8 Kohlenſäure, 10,0 Ammoniak, 5,2 Waſſer und 56,9 Queckſilber. Wenn man das Knallquecksilber mit nicht ganz concentrirter Schwefelſäure oder Salpeterſäure zerſetzt, ſo entwickelt ſich viel kohlenſaures Gas nebſt einem brennbaren Gas, und im Rückſtande findet man oxalſaures Queckſilberoxydul (Howard). Salzſäure zerſetzt es in Hydrokyanſäure, Salmiak, Queckſilberchlorür und Chlorid (v. Ittner und Thénard). Behandelt man das Knallquecksilber mit ätzenden Alkalien und alkaliſchen Erden, ſo wird Queckſilberoxyd ausgeſchieden, und mit dem Alkali verbinden ſich Kohlenſtoff, Stickſtoff und Sauerſtoff in dem Verhältniſſe, wie ſie die Kyanſäure ($C^2 N^4 O$) conſtituiren, jedoch mit einem Antheil Queckſilber verbunden, und bilden damit in Waſſer unauf-

*) Wegen der fürchterlichen Gewalt, womit das Knallquecksilber ſo äuſſerſt leicht verpufft, gebietet es die Vorſicht, daß man es nur in kleinen Quantitäten, höchſtens nur mit einer halben Unze Queckſilber auf einmal bereitet, und es beim Trocknen und Aufbewahren in kleine Portionen vertheilt. Man gebraucht es zu Verfertigung der Zündhütchen, zum Abfeuern der Schießgewehre mit ſogenannten Percuſſionsſchlöſſern.

lösliche, kryſtalliſirbare Salze, welche zum Theil ebenfalls die Eigenſchaft zu detoniren beſitzen. Nach Liebig, welcher darüber viele und intereſſante Verſuche angeſtellt hat, läßt ſich die Sache ſo vorſtellen, daß das Knallqueckſilber ein Salz iſt, deſſen Baſis aus Queckſilberoxyd und deſſen Säure aus C^2N^4O nebſt Hy beſteht, und welche man Queckſilberknallſäure oder Knallqueckſilberſäure nennen kann; mithin iſt dieſes Salz ein knallqueckſilberſaures Queckſilberoxyd, wovon die Baſis 75,50 und die Säure 24,50 beträgt. Durch Behandlung mit kochenden Alkalien werden knallqueckſilberſaure Alkalien unter Ausſcheidung des Queckſilberoxyds gebildet. Auch einige elektropoſitive Metalloxyde, z. B. Zink-, Eiſen-, Kupferoxyd ſind im Stande das Knallqueckſilber zu zerſetzen, und ſich mit der Knallqueckſilberſäure zu verbinden. Die Urſache der detonirenden Eigenſchaft, welche z. B. das kyanſaure Queckſilberoxyd nicht beſitzt, ſcheint in einer eigenen geſpannten Anordnung der Elemente, vielleicht in einer beſondern Verbindung zwiſchen Stickſtoff und Queckſilber, zu liegen.

Chlorſaures Queckſilberoxyd wird durch Auflöſung des Oxyds in Chlorſäure bereitet, es ſchießt beim Abdampfen in kleinen Nadeln an, welche das Lackmus röthen, wie Queckſilberchlorid ſchmecken, und noch auflöslicher ſind als dieſes. Säuren entwickeln daraus Sauerſtoff und Chlor. In der Hitze zerſetzt ſich das Chlorat in Sauerſtoff, Queckſilberchlorid und Chlorür.

Jodſaures Queckſilberoxyd iſt ebenfalls in Waſſer löslich.

Schwefelſaures Queckſilberoxyd erhält man, wenn 4 Theile Queckſilber mit 5 Theilen concentrirter Schwefelſäure ſo lange gekocht werden, bis ſich das Ganze (unter Entwicklung von ſchwefelichter Säure)

in eine weiße Salzmaſſe verwandelt hat, welche nach Braamcamp und Siqueira-Oliva 63,8 Baſis und 31,8 Säure nebſt 4,4 Waſſer enthält.

Durch Behandlung mit heißem Waſſer wird dieſes Salz zerſetzt in ein auflösliches ſaures ſchwefelſaures Queckſilberoxyd, welches nadelförmig kryſtalliſirt und an der Luft zerfließt, und in ein baſiſches Sulfat, welches als citronengelbes Pulver zurückbleibt, und von den Alten Turpethum minerale genannt worden iſt. Dieſes baſiſche ſchwefelſaure Queckſilberoxyd beſitzt ein ſpec. Gew. von 6,444 und einen widerlichen Metallgeſchmack; es enthält nach Braamcamp und Siqueira-Oliva 84,7 Proc. Baſis und 15 Säure. Durch fortgeſetztes Behandeln mit kochendem Waſſer löſt ſich immer noch etwas davon auf, ſo daß es in 600 Theilen kochenden Waſſers gänzlich auflöslich zu ſeyn ſcheint. Auch vom kalten Waſſer wird es, jedoch weit ſchwieriger, aufgelöſt.

In Verbindung mit ſchwefelſaurem Ammoniak giebt es ein in Waſſer ſchwer auflösliches Doppelſalz, welches auch ein im freien Ammoniak auflösliches Doppelſalz bildet.

Phosphorſaures Queckſilberoxyd wird am beſten mit Zerſetzung des ſalpeterſauren Queckſilberoxyds mittelſt phosphorſaurem Natron als weißer in Waſſer unauflöslicher Niederſchlag erhalten, welcher nach Braamcamp und Siqueira-Oliva 71,5 Proc. Baſis und 28,5 Säure, nach Trommsdorff aber 75,20 Proc. Baſis und 24,78 Säure enthält; dieſes letztere Reſultat ſtimmt ziemlich nahe mit der ſtöchiometriſchen Berechnung von 2 Äq $\dot{Hy}$ + 1 Äq. $\underline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}}$ überein. In freier Phosphorſäure, Salzſäure, Salpeterſäure u. ſ. w. iſt das phosphorſaure Queckſilberoxyd auflöslich. Beim Erhitzen ſchmilzt es zu einem dunkelgelben Glaſe, welches beim Erkalten trübe wird; beim fortgeſetzten Schmelzen entwickeln ſich daraus

Queckſilberdampf, Sauerſtoffgas und phosphorichte Säure. Der Rückſtand iſt in Waſſer unauflöslich, er reagirt nicht ſauer und enthält noch Queckſilberoxyd an Phosphorſäure gebunden; allein bei fortgeſetztem Glühen wird das Ganze zerſetzt und verflüchtiget (Trommsdorff). In einer Auflöſung des ätzenden Queckſilberſublimats bringt das phosphorſaure Natron keinen Niederſchlag hervor, wegen der größern Affinität des Queckſilbers zum Chlor als zum Sauerſtoff und zu den Sauerſtoffſäuren; daher kann man auch das phosphorſaure Queckſilber durch Hydrochlorſäure zerſetzen und in Queckſilberchlorid und Phosphorſäure verwandeln. Mit Salmiak bildet das Queckſilberoxyd-Phosphat ein in Waſſer auflösliches kryſtalliſirbares Salz, woraus ſich in der Glühhitze Queckſilber-Ammoniumchlorid nebſt etwas Queckſilberchlorür ſublimirt, ſo daß die Phosphorſäure im Rückſtande bleibt (Trommsdorff).

Kohlenſaures Queckſilberoxyd. Einfachkohlenſaures Kali erzeugt in der Auflöſung des Queckſilberchlorids einen reichlichen braunrothen Niederſchlag ohne Gasentwicklung. Doppelkohlenſaures Kali giebt nur einen geringen ziegelrothen Niederſchlag.

Oxalſaures Queckſilberoxyd wird aus eſſigſaurem Queckſilberoxyd mittelſt Oxalſäure oder Kalioxalat als weißer in Waſſer unauflöslicher Präcipitat erzeugt.

Eſſigſaures Queckſilberoxyd. Durch Auflöſung des Queckſilberoxyds in concentrirter Eſſigſäure bei gelinder Digeſtionswärme erhält man dieſes Salz nach freiwilliger Verdunſtung der Solution in durchſcheinenden perlmutterartig glänzenden, auch in durchſichtigen glasartig glänzenden rechtwinklich vierſeitigen Tafeln, welche das Lakmus röthen, einen Eſſiggeruch und einen ſtarken Metallgeſchmack beſitzen, und 67 bis 67 bis 67,66 Queckſilberoxyd und 33 bis 32,34 Eſſigſäure enthalten (Stromeyer und Garot).

An der Luft verliert dieſes Salz nach und nach einen Theil ſeiner Säure und nimmt an der Oberfläche eine gelbe Farbe an, indem es ſich in ein baſiſches Salz verwandelt. Ein Theil des kryſtalliſirten einfachen Acetats löſt ſich bei gewöhnlicher Temperatur in 3 bis 4 Theilen Waſſer und bei erhöhter Temperatur in noch geringer Menge; auch iſt es in Alkohol auflöslich, jedoch unter theilweiſer Zerſetzung, indem ſich ein baſiſches Acetat niederſchlägt (Stromeyer). Bei mäßigem Erhitzen ſchmilzt das eſſigſäure Queckſilberoxyd, geſteht dann plötzlich zu einer weißen körnigen Maſſe, welche wahrſcheinlich ein baſiſches Acetat iſt, endlich wird es zerſetzt (Stromeyer). Mit Ammoniak bildet das eſſigſäure Queckſilberoxyd ein Doppelſalz als weißen Niederſchlag.

Ameiſenſaures Queckſilberoxyd iſt in Waſſer ebenfalls auflöslich, es kryſtalliſirt nadelförmig.

Äpfelſaures Queckſilberoxyd, eine gummiähnliche Maſſe, welche vom Waſſer in ein ſaures auflösliches und in ein baſiſches unauflösliches Salz zerſetzt wird.

Benzoeſaures Queckſilberoxyd iſt im Waſſer auflöslich, und ſetzt ſich beim Abdampfen pulverförmig ab; bei gelinder Hitze ſublimirt ſich dieſes Salz in federartigen Kryſtallen, welche ſowohl im Waſſer als auch im Alkohol ſchwerauflöslich ſind.

Weinſteinſaures Queckſilberoxyd fällt bei Zerſetzung des Acetats mittelſt Weinſteinſäure oder neutralem weinſteinſauren Kali als weißes Pulver nieder. Weinſteinſolution, mit Queckſilberoxyd gekocht, giebt einen kryſtalliſirbaren Queckſilberweinſtein (weinſteinſaures Kaliqueckſilberoxyd).

Gallusſaures Queckſilberoxyd wird aus eſſigſaurem Queckſilberoxyd ſowohl durch reine Gallusſäure als auch durch Galläpfeltinctur als gelbliches flockiges Pulver niedergeſchlagen.

Arſenikſaures und arſenichtſaures, ſo wie auch antimonſaures Queckſilberoxyd werden auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft als gelbliche in Waſſer unauflösliche Niederſchläge erhalten.

Chromſaures Queckſilberoxyd. Queckſilberchlorid giebt mit chromſaurem Kali keinen Niederſchlag.

Das Queckſilberoxyd beſitzt auch einige Affinität zu den Alkalien. Wenn man es bei gelinder Wärme in wäßrigem Ammoniak-Liquor digerirt, ſo färbt es ſich hellgelb, indem es 13,6 Proc. Ammoniak aufnimmt (Guibourt). Dieſes Ammoniak-Queckſilberoxyd wird bei gelinder Wärme braun, und verpufft bei ſtärkerer Hitze, jedoch viel ſchwächer als die analogen Ammoniak-Verbindungen des Silber- und Goldoxyds. — Mit Baryt bildet das Queckſilberoxyd eine in Waſſer auflösliche Verbindung (Bucholz).

Edle, an der Luft nicht oxydirbare Metalle.

§. 293.

Silber, Argentum (Ag = 1351,607).

Geſchichte und Vorkommen. Das Silber kömmt ziemlich häufig vor, und zwar gediegen und in metalliſchen Verbindungen mit Au, Hy, Te, Sb, As und vererzt mit S als Silberglanz (Glanzerz, Glaserz), mit S und Sb als Rothgültigerz und Schwarzgültigerz (Sprödglaserz) mit S Pb und Sb als Weißgültigerz, mit S und Pb als Bleiglanz, mit S Cu und Sb etc. als Fahlerz, mit Se und Cu, als Selenſilberkupfer, mit Cl als Silberhornerz (Hornſilber) u. ſ. w., kurz in Verbindungen, woraus ſich das Metall ungemein leicht reguliniſch darſtellen läßt; daher iſt es kein Wunder, daß das Silber in den allerfrüheſten Zeiten entdeckt, und eher als die meiſten übrigen Metalle benützt worden iſt, und daß die chemiſchen Eigenſchaften und Verbindungen desſelben größtentheils ſchon vor der Ausbildung der neuern Chemie bekannt waren.

Darſtellung. Das meiſte Silber wird aus Schwefel- Blei- und Kupferhaltigen Erzen gewonnen, auch wird beim Ausſchmelzen abſichtlich Blei zugeſetzt, um das Silber vom Kupfer u. ſ. w. zu ſcheiden, indem ſich das Blei mit dem Silber zu einer leichtſchmelzbaren Legirung verbindet, und dann durch Oxydation in der Glühhitze auf dem Treibheerde, durch das ſogenannte Abtreiben (S. 584), davon wieder trennen läßt.

In Sachſen (nämlich zu Freyberg) und in Amerika wird das Silber auch mittelſt Queckſilber durch Amalgamation aus Erzen geſchieden, welche wenig oder gar kein Blei enthalten. Die Erze werden zuerſt auf ihren Silber-

gehalt geprüft, dann ſo gemengt, daß man 71/2 bis 8 Loth Silber aus dem Centner Erz erhält. Iſt kein Schwefelkies darin vorhanden, ſo wird dieſer abſichtlich zugeſetzt, worauf man das Ganze zu feinem Pulver pocht, und mit 8 bis 9 Prozent Kochſalz mengt. Dieſes Gemenge wird unter Umrührung geröſtet, wodurch Schwefelkies oxydirt und durch die erzeugte Schwefelſäure das Kochſalz zerſetzt wird, ſo daß das Chlor deſſelben theils mit dem Silber und theils mit Eiſen und wohl auch mit einem Antheil Schwefel in Verbindung tritt. Die durch dieſen Prozeß zuſammengebackene Maſſe wird zu feinem Pulver gemahlen, hierauf in Tonnen mit Waſſer, Eiſenſtücken und Queckſilber gemengt und in anhaltende Bewegung geſetzt, wodurch das Chlor mit dem Eiſen und Waſſer, das Silber hingegen mit dem Queckſilber in Verbindung tritt. Sodann wird das überſchüſſige Queckſilber abgelaſſen und durchs Auspreſſen von dem Amalgam geſondert, letzteres aber durch Deſtillation zerlegt, wobei das Silber als eine poröſe Maſſe im Rückſtande bleibt. Enthalten die Erze gediegenes Silber, ſo bedarf man keines Kochſalzes und Schwefeleiſens, indem ſich die Amalgamation auf directem Wege bewerkſtelligen läßt. Das aus den Erzen gewonnene Silber iſt zwar ziemlich rein aber noch nicht vollkommen, was auch für die gewöhnlichen Anwendungen nicht nöthig iſt. Um ſich daſſelbe chemiſch rein darzuſtellen, iſt es am beſten, wenn man es in Salpeterſäure auflöſt, die Solution etwas mit Waſſer verdünnt, filtrirt und mit Kochſalz-Auflöſung zerſetzt. Das dadurch erzeugte Silberchlorid wird mit kochendem Waſſer gut ausgewaſchen, ſcharf ausgetrocknet, zerrieben, und durch ſchmelzende Pottaſche zerlegt, indem man dieſe zuerſt in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt, und hierauf in dieſelbe das Silberchlorid allmählig einträgt; zuletzt muß man das Feuer bis zum anfangenden Weißglühen vermehren, um das Silber zuſammen zu

ſchmelzen. Nach dem Erkalten löſt man das gebildete Kalichlorid nebſt dem überſchüſſigen Kali in kochendem Waſſer auf; wobei das Silber rein zurückbleibt. Man kann zwar das Silberchlorid auch auf naſſem Wege zerlegen, wenn man es mit metalliſchem Zink oder Eiſen in Berührung ſetzt und mit verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure übergießt. Die Zerſetzung erfolgt ſchon bei gewöhnlicher Temperatur noch vollkommener und ſchneller in der Siedhitze, und das metalliſche Silber ſcheidet ſich als graues Pulver ab, allein es iſt wenigſtens bei Anwendung des käuflichen Zinks nicht wohl möglich, chemiſch reines Silber zu erhalten, weil ſich fremde Metalle aus dem Scheidungsmittel in kleinen Antheilen damit vermengen. Auch dadurch läßt ſich das Silber beinahe chemiſch rein darſtellen, daß man es in Salpeterſäure auflöſt; und in die verdünnte und filtrirte Solution einen Kupferſtreifen ſtellt, wodurch ſich das Silber gleichfalls reguliniſch als graues Pulver niederſchlägt; man muß es gut mit heißem Waſſer auswaſchen, oder noch beſſer ehvor mit ätzendem Ammoniak oder mit ſalpeterſaurem Silber behandeln, um alles ſalpeterſaure Kupfer davon zu entfernen.

Wenn man die Auflöſung des unreinen Silbers in Salpeterſäure mit reinem Eiſenvitriol vermiſcht, ſo fällt das Silber ebenfalls ſchon bei gewöhnlicher Temperatur als reguliniſches Pulver nieder, weil es vom Eiſenoxydul desoxydirt wird, ſo daß ſich ſchwefelſaures Eiſenoxyd bildet. Zu dieſen verſchiedenen Reinigungsmethoden kann man auch das gewöhnliche mit Kupfer legirte Silber anwenden. Einige reinigen das auf den Hütten gewonnene ſogenannte bergfeine Silber auch mittelſt Blei durch wiederholtes Abtreiben auf der Kapelle *).

---

*) Davon wird in dem analytiſchen Theile dieſes Grundriſſes die Rede ſeyn.

Eigenſchaften. Das Silber kommt im Minerreiche ſphäroëdriſch (in Octaedern, Würfeln ꝛc.) kryſtalliſirt, übrigens auch draht- und baumförmig vor; es iſt unter allen Metallen das weißeſte; auch beſitzt es den ausgezeichnetſten Glanz. Es iſt elaſtiſch, hellklingend, härter als Gold aber weicher als Kupfer; an Geſchmeidigkeit kömmt es dem Golde am nächſten, daher man es in äußerſt dünne Blättchen und zarte Fäden ſtrecken und ziehen kann. Das ſpec. Gewicht beträgt 10,474 (Briſſon); durchs Hämmern läßt ſich ſeine Dichtigkeit bis 10,510 vermehren. Die Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität iſt beim Silber eben ſo ausgezeichnet, wie bei Kupfer und Gold; auch ſein Schmelzpunct iſt dem dieſer beiden Metalle ziemlich nahe, nämlich bei anfangender Weißglühhitze, doch ſchmilzt das Silber etwas leichter als Kupfer und Gold, etwa bei + 540°. Wird es bis zum ſtärkſten Weißglühen erhitzt, ſo fängt es an zu kochen und zu verdampfen. Eine merkwürdige Erſcheinung des ſchmelzenden Silbers iſt das ſogenannte Spritzen oder Spratzen, welches eintritt, wenn das Metall zu erkalten und zu erſtarren anfängt, wobei es auf der Oberfläche gleichſam eine Vegetation zeigt, und bisweilen emporſpritzt. Man hat dieſes aus einer polaren Anordnung der Theilchen zu erklären geſucht; allein Lucas hat durch Verſuche bewieſen, daß das Silber beim Schmelzen eine kleine Menge Sauerſtoff anzieht, beim Erſtarren aber wieder gasförmig von ſich giebt, wodurch das Spritzen entſteht. Wenn es nicht ganz rein iſt, und nur wenige Proc. Kupfer enthält, ſo ſpritzt es nicht. Im Focus eines Brennſpiegels läßt ſich das Silber mit matter Oberfläche ſchmelzen, wie jedes andere Metall; allein mit polirter Oberfläche wirft es die Sonnenſtrahlen ſo ſtark zurück, daß es von einem Brennſpiegel, in deſſen Focus Platin ſchmilzt, kaum zum Schmelzen zu bringen iſt.

Zum Sauerſtoff beſitzt das Silber eine ſo ſchwache Verwandtſchaft, daß es bei allen Temperaturgraden bis über den Schmelzpunkt deſſelben hinauf weder durch Einfluß der Luft noch durch Waſſer verändert wird. Nur wenn man eine ſehr kräftige voltaiſche Säule durch Silberblättchen entladet, ſo erfolgt eine Verbrennung des Silbers und es ſetzt ſich an einem darüber gehaltenen Körper braunes Silberoxyd ab. Eine ähnliche Verbrennung erfolgt auch nach Vauquelin, wenn man das Silber auf glühender Kohle einem Strome Sauerſtoffgas ausſetzt. Das beſte Oxydationsmittel iſt indeſſen die Salpeterſäure, welche das Silber ſchon in der Kälte oxydirt und auflöſt. Auch in rauchendem Vitriolöl und waſſerfreier Schwefelſäure wird das Silber ſchon in der Kälte oxydirt und aufgelöſt; eben ſo in erhitzter conc. Schwefelſäure und Phosphorſäure. Salzſäure wirkt nicht darauf ein. Dem ſchmelzenden Salpeter, ſo wie auch den ätzenden Alkalien und alkaliſchen Erden widerſteht das Silber in der Glühhitze beſſer als die übrigen Metalle mit Ausnahme des Goldes, daher ſind ſilberne Gefäße zur Bearbeitung ſolcher Subſtanzen weit beſſer geeignet als alle andere. Es giebt nur eine Oxydationsſtufe des Silbers, welche wir genau kennen, nämlich das Silberoxyd aus 1 Äq. Ag + 1 Äq. O, welches mit Säuren die Silberſalze bildet, und wovon im nächſten §. 294 die Rede ſeyn wird. Faraday glaubt zwar auch ein Silberoxydul dargeſtellt zu haben, indem er eine wäßrige Solution des Silberoxyds in Ammoniak der Luft ausſetzte; allein das dabei niederfallende Oxydul, welches bei auffallendem Licht grau und ſtark glänzend, und bei durchfallendem Lichte gelb war, in der Hitze ſchmolz und zu metalliſchem Silber reducirt wurde, iſt ſeitdem nicht weiter unterſucht worden.

Ein Hyperoxyd des Silbers wird nach Ritter erhalten, wenn man durch eine verdünnte Auflöſung von

ſalpeterſaurem Silberoxyd die galvaniſche Elektricität entladet; es kryſtalliſirt am poſitiven Leitungsdraht in eiſenſchwarzen 3 bis 4 Linien langen Nadeln (nach Grotthuß in Tetraedern. Mit Salzſäure behandelt giebt dieſes Hyperoxyd, Silberchlorid und Chlorgas. In Ammoniak gelegt, entwickelt es nach Grotthuß Stickgas mit großer Heftigkeit, indem ſich Silberoxyd-Ammoniak bildet. Von Salpeterſäure wird es aufgelöſt; Schwefelſäure und Phosphorſäure hingegen entwickeln daraus Sauerſtoffgas, indem ſich Silberoxydſalze bilden.

Zum Chlor beſitzt das Silber eine ausgezeichnete Verwandtſchaft. Das Silberchlorid (Chlorſilber, ſalzſaure Silberoxyd, Hornſilber, Luna cornea) bildet ſich, wenn Chlor auf Silber, oder Hydrochlorſäure auf Silberoxyd, oder auf ein Silberſalz einwirkt, oder wenn eine auflösliche Chlorverbindung mit einem Silberſalze in Berührung kömmt. Gewöhnlich bereitet man es durch Zerſetzung des ſalpeterſauren Silberoxyds mittelſt Kochſalz.

Das Silberchlorid fällt als weißer, käſiger Präcipitat nieder, welcher im Sonnenlichte bald bläulichgrau, dann violett und endlich braunſchwarz wird, indem ein Theil des Chlors frei wird, und ein dunkelbraunes Silberchlorür oder Subchlorid zurückläßt (Wetzlar). Unter concentr. Schwefelſäure erfolgt bei abgehaltener Luft dieſe Schwärzung des Hornſilbers nicht.

Das Silberchlorid iſt in ſchwacher Rothglühhitze ſehr leicht ſchmelzbar zu einer grauen oder gelblichen durchſcheinenden hornähnlichen Maſſe von 5,454 ſpec. Gewichts, welche ziemlich weich iſt, und ſich mit dem Meſſer ſchneiden läßt. In dieſem Zuſtande, und ſelbſt ſphäroädriſch kryſtalliſirt kömmt das Silberchlorid im Mineralreiche vor, jedoch nur ſelten.

Es beſteht aus

		nach Wenzel und Berzelius		Roſe	Bucholz
1 Äq. Ag	=	1351,607	75,33	75,18	75
2 „ Cl	=	442,650	24,67	24,82	25
		1794,257	100,00	100,00	100

oder wenn man es als ſalzſaures Silberoxyd betrachten will, aus 80 bis 82 Proc. Silberoxyd und 20 bis 18 Salzſäure.

Das Silberchlorid iſt im Waſſer und in Säuren unauflöslich; die concentrirte Hydrochlorſäure löſt indeſſen etwas davon auf, und beim Verdampfen der Säure kryſtalliſirt das Silberchlorid aus dieſer Auflöſung in oktaedriſchen Kryſtallen. Durch Verdünnung mit Waſſer wird es aus der ſalzſauren Auflöſung niedergeſchlagen. Vom ätz. Ammoniak-Liquor wird das Silberchlorid ſehr leicht und in bedeutender Menge zu einer ungefärbten Flüſſigkeit aufgelöſt; auch das Ammoniakgas wird davon abſorbirt; läßt man die wäßrige Solution an der Luft verdampfen, ſo ſchießt das Chlorſilber-Ammoniak in rhomboedriſchen Kryſtallen an, welche ſich am Lichte ſchwärzen, und nach und nach an der Luft alles Ammoniak verlieren. Mit den Chloriden der elektropoſitiven Metalle und Metalloide kann ſich das Silberchlorid zwar ebenfalls jedoch weniger feſt als das Queckſilberchlorid verbinden (Wetzlar). Aus dieſem Grunde löſt ſich auch etwas Silber auf, wenn man es im höchſt feinzertheilten Zuſtande mit einer concentrirter Kochſalz-Auflöſung in Berührung ſetzt. Mehrere Metalle, welche eine größere Affinität zum Chlor beſitzen, As, Sb, Bi, Zn, Kd, Sn, Pb, Fe, Cu und Hy ſcheiden unter Mitwirkung des Waſſers metalliſches Silber aus dem Hornſilber ab; beſonders wenn etwas Salzſäure zugeſetzt wird. Die kohlenſauren fixen Alkalien zerlegen das Silberchlorid

ebenfalls, indem kohlenſaures Silberoxyd entſteht; allein von ätzenden Alkalien ſcheint es nicht zerſetzt zu werden. Wenn man fein zertheiltes Silber z. B. Silberblättchen mit einer Auflöſung von Kupfer- oder Eiſenchlorid übergießt, ſo wird es braun, indem ſich nach Wetzlar ein Silber-Subchlorid bildet, welches indeſſen noch nicht näher unterſucht iſt.

Mit Brom bildet das Silber eine ähnliche in Waſſer und verdünnten Säuren unauflösliche, in Ammoniak hingegen auflösliche Verbindung wie mit Chlor; indeſſen iſt das Silberbromid in Ammoniak weniger leicht auflöslich als das Chlorid. Aus ſalpeterſaurem Silberoxyd mittelſt Kaliumbromid niedergeſchlagen und im Schatten getrocknet, iſt das Silberbromid ſchwach zeiſiggelb und zu einer hornartigen gelblichen Maſſe leicht ſchmelzbar; es beſteht aus 58,90 Proc. Ag. u. 41,10 Cl (Balard u. Liebig). In wäßriger Hydrobromſäure iſt es auflöslich, und beim Verdunſten des Auflöſungsmittels kryſtalliſirt es in kleinen Oktaedern. Auch von Hydrochlorſäure wird es aufgelöſt. An der Sonne ſchwärzt es ſich weniger leicht als das Chlorid.

Mit Jod bildet das Silber eine analoge in Waſſer und verdünnten Säuren unauflösliche Verbindung; das Silberjodid unterſcheidet ſich indeſſen ziemlich leicht vom Chlorid durch eine blaßgelbe Farbe, durch die Eigenſchaft vom Sonnenlichte langſamer geſchwärzt zu werden, und vorzüglich dadurch, daß es im wäßrigen Ammoniak ſehr ſchwer auflöslich iſt. Beim Erhitzen ſchmilzt es ziemlich leicht, und nimmt dabei eine röthliche Farbe an. In der Weißglühhitze verflüchtiget es ſich als weißer Rauch. Mit concentrirter Schwefelſäure wird es ſchwarz, indem ſich Jod abſcheidet; durch Waſſerzuſatz wird es wieder gelb. Das Silberjodid mit Bleiglanz gemengt findet ſich natürlich in Mexiko.

Mit Fluor bildet das Silber ein auflösliches nicht kryſtalliſirbares leicht ſchmelzbares Salz, wenn man reines oder kohlenſaures Silberoxyd in Hydrofluorſäure auflöſt. Die Auflöſung dieſes Salzes ſchmeckt ſtark metalliſch, ſchwärzt die Haut und wird durch Salzſäure und Alkalien (Ammoniak ausgenommen) zerſetzt (Gay-Luſſac und Thénard). Durch wiederholtes Abdampfen wird das Silberfluorid gelb, metalliſchglänzend und in Waſſer unauflöslich (Unverdorben), wahrſcheinlich durch Verflüchtigung eines Antheils Fluor und durch Bildung eines Silberfluorürs.

Mit Schwefel verbunden findet ſich das Silber im Mineralreiche als Glanzerz in ſphäroädriſchen Kryſtallen mit verſchiedenen Abänderungen. Künſtlich erhält man das Schwefelſilber auf trocknem Wege durchs Cementiren des Silbers mit Schwefel, oder durchs Schmelzen dieſes Metalls mit Schwefelleber und Auswaſchen des Produkts mit Waſſer. Dieſes Schwefelſilber iſt bleigrau, metalliſchglänzend und weich, ſo daß es mit dem Meſſer geſchnitten werden kann. Auf naſſem Wege fällt das Schwefelſilber als ſchwarzbraune Flocken nieder, wenn man ein Silberſalz mit Schwefelwaſſerſtoff oder mit Schwefelammonium zerſetzt. Es beſteht aus

			nach Berzelius		Vauquelin	Klaproth.
1 Äq.	Ag	=	1351,607	87,032	87,27	85
1 „	S	=	201,165	12,968	12,73	15
			1552,772	100,000	100,00	100

Die Affinität zwiſchen Schwefel und Silber iſt übrigens ziemlich beträchtlich, daher läuft dieſes Metall in einer Atmoſphäre und Flüſſigkeit, welche kaum wahrnehmbare Spuren von Schwefelverbindungen enthalten, gerne braun an; daher iſt es auch ſchwer das Schwefelſilber durch Röſtung zu zerſetzen. Durch glühendes Eiſen wird es in-

deſſen vollſtändig zerſetzt, indem Schwefeleiſen gebildet und metalliſches Silber ausgeſchieden wird. Beim Schmelzen mit Blei verwandelt ſich das Schwefelſilber in Schwefelblei und Silberblei.

Mit Selen läßt ſich das Silber ebenfalls auf trocknem und naſſem Wege leicht verbinden. Das durchs Erhitzen des Metalls mit überſchüſſigem Selen erhaltene Selenſilber iſt grau, etwas geſchmeidig und enthält nach Berzelius 57,68 Proc. Silber und 42,32 Selen. Bei abgehaltener Luft geglüht, verliert es kein Selen, beim Zutritt der Luft aber ſo viel, daß eine Verbindung von 73,16 Silber und 26,84 Selen zurückbleibt. Dieſes letztere Ag Se erhält man auch auf naſſem Wege durch Fällung des ſalpeterſauren Silberoxydes mit Hydroſelenſäure als ſchwarzen Niederſchlag, welcher beim Trocknen dunkelgrau wird, und in der Rothglühhitze zu einer ſilberweißen dehnbaren Maſſe zuſammenſchmilzt, ohne daß Selen entweicht. Übrigens läuft das Silber auch im Selendampf ſchwarz an.

Mit Phosphor verbindet ſich das Silber ebenfalls ſehr leicht durchs Zuſammenſchmelzen zu einem weißen körnigen halbkryſtalliniſchen Phosphorſilber, welches ſich mit dem Meſſer ſchneiden läßt, unter dem Hammer aber zerſpringt, und auf 80 Silber 20 Phosphor enthalten ſoll. (Pelletier). Leitet man in eine Solution von ſalpeterſaurem Silberoxyd ſelbſtentzündliches Phosphorwaſſerſtoffgas, ſo ſchlägt ſich ebenfalls Phosphorſilber als hellgraues Pulver nieder, welches nach Landgrebe 84,539 Procent Silber und 15,461 Phosphor enthält.

Eine Verbindung mit Boron iſt noch unbekannt. Mit Kohlenſtoff in geringer Menge ſcheint ſich das Silber beim Schmelzen verbinden zu können. Sehr viele organiſche Subſtanzen werden vom ſalpeterſaurem Silberoxyde ſchwarz oder braun und nehmen bisweilen Metall-

glanz an, indem ſich das Silberoxyd reducirt und mit dem Kohlenſtoffe der organiſchen Subſtanz eine eigene Verbindung eingeht.

Mit Kohlenſtickſtoff (Kyan) verbunden fällt das Silber nieder, wenn man Hydrokyanſäure oder Kaliumkyanid mit ſalpeterſaurem Silber vermiſcht; das Silberkyanid erſcheint als weißer, käſiger Niederſchlag, welcher bei abgehaltener Luft erhitzt, nur einen Theil Kyan verliert, und zu einer in der Hitze rothbraunen, beim Erſtarren grauen Maſſe ſchmilzt. Beim Erhitzen an der Luft zerſetzt ſich die Verbindung (Gay-Luſſac). Durch Hydrochlorſäure, welche Hydrokyanſäure entwickelt, durch Schwefelwaſſerſtoff, welcher Schwefelſilber und Hydrokyanſäure erzeugt, eben ſo durch Schwefelalkalien durch kochende concentrirte Salpeterſäure und Schwefelſäure wird das Kyanſilber zerſetzt. Von fixen Alkalien hingegen wird es nicht zerſetzt; vom ätzenden Ammoniak wird es aufgelöſt. Waſſer und verdünnte Salpeterſäure wirken nicht darauf. Mit Kaliumkyanid bildet es ein auflösliches Doppelſalz; eben ſo mit den Kyaniden des Natriums, Baryums, Strontiums, und Ammoniums. Dieſe Doppelſalze geben mit den ſogenannten ſalzſauren Salzen und mit Alkalien keine Niederſchläge; wohl aber mit den ſogenannten Mineralſäuren, welche auf ähnliche Weiſe zerſetzend einwirken wie auf Kalium-Eiſenkyanid. Die Metallſalze erzeugen damit meiſtens weiße Niederſchläge. Nach Wöhler bildet ſich das Silberkyanid auch, wenn man die Kyanverbindungen des Zinks, Nickels und Bleies, mit einer Auflöſung des ſalpeterſauren Silberoxyds übergießt, indem ſich die genannten Metalle oxydiren und ſtatt des Silbers in der Salpeterſäure auflöſen. In der Wärme wird ſogar das Berlinerblau vom Silbernitrat zerſetzt.

Silberſchwefelkyanid wird aus ſalpeterſaurem Silberoxyd durch Kaliumſchwefelkyanid als weißer käſiger

Niederſchlag gefällt; es ſchwärzt ſich im Sonnenlichte jedoch langſamer als Silberchlorid.

Mit Metallen läßt ſich das Silber leicht zuſammenſchmelzen. Vom Arſenik nehmen 100 Theile Silber ungefähr 16 Theile auf, und bilden damit eine ſtahlgraue ſpröde Maſſe (Gehlen). — Mit Antimon verbunden kömmt das Silber im Mineralreiche prismatiſch kryſtalliſirt vor; dieſe Legirung, welche ſich auch künſtlich durchs Zuſammenſchmelzen darſtellen läßt, iſt ſilberweiß, ſpröde und enthält 76 Proc. Silber auf 24 Antimon. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt und verflüchtiget ſich das Antimon, wovon jedoch das rückſtändige Silber einen kleinen Antheil ſehr hartnäckig zurückbehält. — Mit Wismuth giebt das Silber eine blätterige ſpröde Legirung. — Mit Eiſen bildet das Silber beim Zuſammenſchmelzen zwei Legirungen, wovon die untere Lage in 320 Theilen 1 Theil Eiſen enthält und vom Magnete gezogen wird, die obere hingegen in 80 Theilen nur 1 Theil Silber hält, und ſehr hart und von dichterm Gefüge iſt als reines Eiſen. — Mit Kobalt ſcheint ſich das Silber ſehr ſchwierig verbinden zu können; von einem geringen Antheil deſſelben wird es ſchon ſpröde. — Mit Zink bildet es eine etwas dehnbare Verbindung. — Die Legirung des Silbers mit 2 Theilen Zinn iſt geſchmeidig (Gehlen); ein geringer Zinngehalt hingegen nimmt dem Silber ſeine Geſchmeidigkeit. — Mit Blei erhält man eine weiche leicht ſchmelzbare bleifarbige Legirung, woraus ſich das Blei beim Schmelzen unter Luftzutritt vollkommen oxydirt und als Glätte abſcheidet. — Nickel und Silber ſchmelzen leicht zuſammen und geben eine geſchmeidige Verbindung. — Mit Kupfer geht das Silber unter allen die ſchätzbarſte Verbindung ein, weil es durch einen geringen Kupfergehalt härter wird ohne an Farbe, Glanz und Dehnbarkeit bedeutend zu verlieren; daher werden auf Münzen und von Silberarbeitern in der

Regel nur ſolche Legirungen verarbeitet. Man beſtimmt den Gehalt nach den Mark (= 16 Loth)*) und nennt das reine Silber oder feine Silber 16löthig; enthält es in der Mark ein Loth Kupfer, ſo heißt es 15löthig; mit 2 Loth Kupfer iſt es 14löthig; das 13löthige Silber, welches in der Mark 3 Loth Kupfer enthält, wird von den Silberarbeitern meiſtens verarbeitet; es kömmt aber auch 12löthiges im Handel vor, welches auf die Mark 4 Loth Kupfer enthält, allein ſchon eine röthliche Farbe hat und zum Anlaufen ziemlich geneigt iſt. Geringerhaltiges Silber wird von Polizeiwegen nicht geſtattet. — Mit Queckſilber läßt ſich das Silber leicht verbinden; es bildet damit ein kryſtalliſirbares Amalgam, wie bereits §. 290. bemerkt worden iſt.

§. 294.

Silberoxyd ($\dot{Ag}$ = 1451,607).

Man erhält es am beſten durch Auflöſung des Silbers in Salpeterſäure und Fällung des Oxydes mittelſt Barytwaſſer oder Kalkwaſſer, oder mittelſt völlig reinem ätzenden Kali oder Natron. Es ſtellt ein braunes Pulver von 7,143 ſpec. Gew. (Herapath) dar, welches aus

	nach Berzelius		Davy	Thomson
1 Äq. Ag =	1351,607	93,112	93,1	93,2
1 „ O =	100,000	6,888	6,9	6,8
	1451,607	100,000	100,0	100,0

beſteht. Durch Sonnenlicht, Glühhitze und brennbare Körper, ſogar durch phosphorige Säure wird es ſehr leicht ſeines Sauerſtoffes beraubt.

Mit Waſſer bildet es kein Hydrat; nach Fiſcher ſoll es aber in geringer Menge im Waſſer auflöslich ſeyn und dieſem alkaliſche Reaction ertheilen.

---

*) Jedes Loth Silbergewicht hat 18 Grän.

Mit Säuren bildet es meiſtens in Waſſer unauflösliche oder ſehr ſchwerlösliche Salze; nur das Nitrat, Chlorat, Sulfat, Hypoſulfat, Hypoſulfit, Acetat, Formicat, Chinat und Malat ſind es vorzüglich, welche vom Waſſer aufgelöſt werden, und ſich durch einen ſehr widerlichen Metallgeſchmack auszeichnen. Die unauflölichen und ſchwerauflöslichen Silberſalze laſſen ſich auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft aus dem Nitrate darſtellen. Übrigens haben die meiſten eine weiße Farbe, in ſo ferne die Säure ungefärbt iſt und das Sonnenlicht oder ein brennbarer Körper nicht zerſetzend eingewirkt hat. Wegen der Unauflölichkeit der meiſten Silberſalze ſcheint die Affinität des Silberoxyds zu den Säuren größer zu ſeyn als ſelbſt die des Zink-, Eiſen- und Kupferoxyds. Durch brennbare Körper, z. B. durch Kohle, Phosphor und hypophosphorichte Säure, durch Arſenk, Zink, Kadmium, Zinn, Eiſen, Wismuth, Blei, Kupfer und Queckſilber werden die meiſten Silberſalze unter Ausſcheidung von metalliſchem Silber zerſetzt. Mit Ammoniak bilden die einfachen Silberſalze auflösliche Doppelſalze, daher löſen ſich auch die unauflöslichen im ätzenden Ammoniakliquor auf. Zu den wichtigern Silberſalzen gehören folgende:

Salpeterſaures Silberoxyd (Silberſalpeter); es kryſtalliſirt in durchſichtigen ungefärbten luftbeſtändigen tafelförmigen Prismen, welche ſich im Sonnenlichte nur unter Einwirkung organiſcher Körper ſchwärzen, von 1 Thl kalten u. 1/2 Thl kochenden Waſſers aufgelöſt werden, auch in chendem Alkohol etwas auflöslich ſind. Das Lackmus wird davon nicht geröthet. In gelinder Hitze ſchmilzt das Silbernitrat ſehr leicht, und wenn es in dieſem Zuſtande in Stangenform ausgegoſſen wird, ſo erhält man dasjenige Präparat, welches zum chirurgiſchen Gebrauch beſtimmt iſt.

und Lapis infernalis genannt wird *). Es beſteht aus 1 Äq. (69,5 Proc.) Silberoxyd und 1 Äq. (30,5 Proc.) Salpeterſäure (Prouſt). Von Phosphor, Kupfer, vom Eiſenvitriol in der Kälte, vom Zinnchlorür und Zinnoxydulſalzen ꝛc. wird das Silber daraus reguliniſch niedergeſchlagen; organiſche Körper werden vom ſalpeterſauren Silber dauerhaft geſchwärzt, oder wenn die Silberſolution ſehr verdünnt war, braun gefärbt. Sogar Marmor, Achat, Jaspis u. ſ. w. nehmen davon eine ſchwarze Farbe an. Mit mehrern Metallſalzen, z. B. mit ſalpeterſ. Queckſilberoxyd, Queckſilberkyanid, mit Kupferkyanid, Silberkyanid bildet das ſalpeterſ. Silberoxyd kryſtalliſirbare Doppelſalze. Wenn man eine wäßrige Auflöſung des ſalpeterſ. Silberoxyds mit Silberpulver anhaltend kocht, ſo nimmt ſie eine gelbe Farbe an, indem ſich noch ein Antheil Silber auflöſt, und man erhält ein ſalpetrichtſaures **) Silberoxyd, welches keine Neinung zur Kryſtalliſation zu haben ſcheint. Dampft man die Flüſſigkeit ab, ſo geſteht ſie zu einer unförmlichen Salzmaſſe, welche bei Behandlung mit

*) Merkwürdig iſt es, daß man das waſſerfreie ſalpeterſaure Silberoxyd ſogar in einem eiſernen Gefäße ſchmelzen kann, ohne daß es zerſetzt wird, während die wäßrige Auflöſung deſſelben beſonders bei Gegenwart freier Säure durch das Eiſen allerdings eine Zerſetzung erleidet.

**) Salpetrichte Säure nennen wir gegenwärtig mit Berzelius diejenige, welche wir früher (B. I. S. 237 und B. II. S. 17.) hypoſalpetrichte Säure genannt hatten, und welche aus $\dddot{\underline{N}}$ beſteht, und zwar aus folgendem Grunde: die früher ſogenannte ſalpetrichte Säure, welche nach den neueſten Beſtimmungen aus $\ddddot{\underline{N}}$ beſteht, zerfällt bekanntlich bei der Verbindung mit Salzbaſen immer in $\dddot{\underline{N}}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\underline{N}}$, mithin kann ſie aus dieſen beiden zuſammengeſetzt gedacht und ſalpetrichte Salpeterſäure genannt werden; ſie kann alſo nicht mehr als eine eigenthümliche einfache Säure ſtehen bleiben.

Waſſer in ein neutrales auflösliches und in ein baſiſches unauflösliches Salz zerſetzt wird. (Prouſt).

Knallſaures Silberoxyd (Howards und Brugnatelli's Knallſilber) bildet ſich wie das Knallqueckſilber aus ſalpeterſ. Silberoxyd durch Einwirkung des kochenden Alkohols. Man kann zu dieſem Zwecke 1 Theil Silber in 10 Theilen verdünnter Salpeterſäure von 1,250 ſpec. Gew. in gelinder Wärme auflöſen, die Solution in 16 Theile Alkohol von 0,825 ſpec. Gew. gießen und das Ganze im Sandbade ſo weit erhitzen bis ſich weiße Blaſen und ein Geruch nach Äther zeigen, worauf dann die Wärme vermindert wird. Es ſondert ſich dann das Knallſilber in kleinen weißen Nadeln ab, welche in 36 Theilen kochenden Waſſers auflöslich ſind. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich eben ſo viel, manchmal ſogar etwas mehr, als das angewandte Silber. Man ſammelt es auf einem Filter, wäſcht es mit kaltem Waſſer aus, und trocknet es bei gelinder Wärme im Schatten. Bei der Bereitung und Aufbewahrung iſt die größte Vorſicht anzuwenden, weil es durch Druck, Reibung, Stoß, Temperatur-Erhöhung, elektr. Funken, concentr. Schwefelſäure weit heftiger detonirt als das Knallqueckſilber, ja es verpufft ſchon im feuchten Zuſtande oder unter Waſſer, wenn es mit einem Glasſtabe gerieben oder geſtoßen wird; daher verpufft es um ſo leichter, wenn es im trocknen Zuſtande mit gröblichem Glaspulver oder Quarzſand einer mäßigen Erſchütterung unterworfen z. B. in Papier gewickelt und auf den Boden geworfen wird. Es iſt daher auch nicht rathſam das Knallſilber in einer mit gläſernem Stöpſel verſehenen Flaſche aufzubewahren, weil das kleinſte etwa im Halſe gebliebene Stäubchen beim Aufſetzen des Stöpſels die fürchterlichſte Exploſion veranlaſſen kann. Leider ſind ſchon mehrere Menſchen, welche nicht vorſichtig genug damit umgegangen ſind, durch die Exploſion auf eine ſchreckliche Weiſe ver-

ſtümmelt oder getödtet worden. Mit weichen Körpern hingegen, z. B. mit Kork oder mit den Fingern läßt es ſich zerreiben, ohne daß eine Verpuffung erfolgt. Bei der Exploſion bemerkt man ein blaulich röthlich-weißes Licht und einen grauen Rauch von eigenthümlichem Geruche nach Blauſäure.

Beim Verpuffen eines Gemenges von 1 Theil Knallſilber und 20 Theilen ſchwefelſaurem Kali durch's Erhitzen entwickeln ſich 2 Vol. kohlenſaures Gas nebſt 1 Vol. Stickgas. Ein Gemeng von 1 Theil Knallſilber und 40 Kupferoxyd zerſetzt ſich durch Erhitzung ganz ruhig und liefert ebenfalls 2 Vol. Kohlenſäure und 1 Vol. Stickgas (Gay-Luſſac und Liebig). Auch durch erhitzte Salpeterſäure zerſetzt ſich das Knallſilber ohne Exploſion und bildet ſalpeterſaures Ammoniak und ſalpeterſaures Silberoxyd (Descotils). Salzſaures Gas über trocknes Knallſilber geleitet, bewirkt eine heftige Exploſion, wäßerige Salzſäure hingegen zerſetzt es ruhig und erzeugt Silberchlorid und Blauſäure (Descotils). Verdünnte Schwefelſäure und Oxalſäure bilden daraus ebenfalls Blauſäure und Ammoniak. Nach Gay-Luſſac und Liebig enthält das Knallſilber 77,493 bis 77,528 Procent Silberoxyd, 17,160 Kohlenſtickſtoff (Kyan) und 5,312 Sauerſtoff. Man kann es nach Analogie des Knallqueckſilbers als ein knallſilberſaures Silberoxyd anſehen, denn wenn man es mit wäßerigen fixen Alkalien behandelt, ſo ſchlagen ſich in der Siedhitze 31,45 Procent Silberoxyd nieder, und in der Flüſſigkeit bleibt ein knallſilberſaures Salz aufgelöſt. Das Kaliſalz kryſtalliſirt beim Abdampfen der filtrirten Auflöſung in länglichen glänzenden Blättchen; es ſchmeckt metalliſch, reagirt nicht alkaliſch, iſt in 8 Theilen kochenden Waſſers auflöslich, und explodirt ſowohl durch Schlag als durch Erhitzen. Das knallſilberſaure Natron kryſtalliſirt in kleinen, runden rothbraunen Schuppen, und be-

ſitzt ähnliche Eigenſchaften. Eben ſo erhält man knallſilberſauren Baryt, Strontian, Kalk und Magneſia, mit ähnlichen Eigenſchaften. Wenn man eines dieſer knallſilberſauren Salze in Waſſer auflöſt und mit ſo viel Salpeterſäure verſetzt, als hinreichend iſt, die Baſis zu ſättigen, ſo fällt die Knallſilberſäure, oder wie ſie von andern genannt wird, das ſaure knallſaure Silberoxyd als weißes Pulver nieder, welches das Lakmus röthet, in kochendem Waſſer auflöslich iſt, und beim Erkalten der Auflöſung in Kryſtallen anſchießt. Beim Erhitzen explodirt es mit Heftigkeit. Beim Kochen mit Silberoxyd bildet es Knallſilber, mit Alkalien geſättiget knallſilberſaure Salze; ſo kann man durch Sättigung mit Ammoniak auch ein knallſilberſaures Ammoniak darſtellen, welches in glänzenden weißen Körnern kryſtalliſirt, und mit Heftigkeit explodirt. Wenn man eine wäßrige Auflöſung des Knallſilbers mit Kupfer, Zink, Eiſen u. ſ. w. kocht, ſo laſſen ſich auch knallſilberſaure Metallſalze darſtellen, indem das Silberoxyd, welches im Knallſilber als Baſis vorhanden war, reducirt wird.

Chlorſaures Silberoxyd bildet ſich nebſt Silberchlorid, wenn man Chlorgas durch Waſſer leitet, in welchem ſich Silberoxyd befindet, bis ſich Blaſen von Sauerſtoffgas entwickeln; das Chlorat bleibt in der Auflöſung und kryſtalliſirt in weißen durchſichtigen vierſeitigen Prismen, welche in 10 bis 12 Theilen kalten Waſſers auflöslich ſind, einen dem ſalpeterſauren Silber ähnlichen Geſchmack beſitzen, und bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung von Sauerſtoffgas in Silberchlorid verwandelt werden. Durch Phosphor, Schwefel, Kohle verpufft dieſes Salz mit Heftigkeit.

Bromſaures Silberoxyd erhält man durch Fällung des ſalpeterſauren Silberoxyds durch bromſaures

Kali; es iſt ein in Waſſer und Salpeterſäure unauflösliches weißes Pulver, welches ſich am Lichte kaum ſchwärzt.

Jodſaures Silberoxyd wird auf gleiche Weiſe dargeſtellt, und beſitzt ähnliche Eigenſchaften wie das bromſaure Silberoxyd.

Schwefelſaures Silberoxyd läßt ſich auf mehrfache Weiſe darſtellen, nämlich entweder dadurch, daß man zerkleinertes Silber mit anderthalb Theilen kochender concentrirter Schwefelſäure behandelt, wobei ſich das Metall unter Entwicklung von ſchwefelichter Säure oxydirt, und mit dem unzerſetzten Antheile der Säure zu einer weißen Salzmaſſe verbindet; oder dadurch, daß man reines oder kohlenſaures Silberoxyd in verdünnter Schwefelſäure auflöſt; oder endlich auch auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft, indem man eine concentrirte Auflöſung des Silbernitrats mit ſchwefelſaurem Natron ſo lange verſetzt, als noch ein Niederſchlag von ſchwefelſaurem Silberoxyd erfolgt, welchen man mit wenig kaltem Waſſer auswäſcht. Dieſes Silberſulfat erſcheint als weißes kryſtalliniſches Pulver, welches ſich in 88 Theilen kochenden Waſſers auflöſt, und daraus in weißen glänzenden Nadeln oder Rhombenoctaedern anſchießt; es enthält nach Mitſcherlich 74,34 Proc. Silberoxyd und 74,34 Schwefelſäure.

Hypoſchwefelſaures Silberoxyd (unterſchwefelſaures Silberoxyd); durch Auflöſung des kohlenſauren Silberoxyds in Hypoſchwefelſäure bereitet, kryſtalliſirt es in luftbeſtändigen weißen ſechsſeitigen Prismen, welche ſich am Lichte ſchwärzen, in 2 Theilen Waſſer von 16° auflöslich ſind, und 56,15 Procent Silberoxyd enthalten (Heeren). Beim Erwärmen zerfallen die Kryſtalle zu einem grauen Pulver, welches beim Auflöſen in kochendem Waſſer Schwefelſilber zurückläßt.

Schwefelichtſaures Silberoxyd bildet ſich, wenn man Silberoxyd in wäßrige ſchwefelichte Säure bringt; es ſetzt ſich in weißen glänzenden Nadeln ab, die ſich am Lichte nicht ſchwärzen (Fourcroy), und im Waſſer nur wenig löslich ſind. Beim Erhitzen entwickelt ſich daraus ſchwefelichte und Schwefelſäure, indem Silber zurückbleibt.

Hypoſchwefelichtſaures Silberoxyd (Unterſchwefelichtſaures Silberoxyd); man bereitet es nach Herſchel dadurch, daß man ſalpeterſaures Silberoxyd mit hypoſchwefelichtſaurem Kalk zerſetzt, wobei ein graues Gemeng von Schwefelſilber und hypoſchwefelichtſaurem Silberoxyde niederfällt. Dieſen Niederſchlag digerirt man mit Ammoniak-Liquor, worin ſich das Hypoſulfit auflöſt. Das Ammoniak wird, nachdem die Auflöſung filtrirt iſt, wieder mit Salpeterſäure abgeſtumpft, wobei ſich das hypoſchwefelichtſaure Silberoxyd als weißes Pulver niederſchlägt. Es iſt wenig im Waſſer löslich, beſitzt einen ſüßlichen Geſchmack und zerſetzt ſich ſehr ſchnell von ſelbſt in Schwefelſilber und ſchwefelichte Säure. Mit alkaliſchen Hypoſulfiten verbindet es ſich zu auflöslichen Doppelſalzen, welche ſehr ſüß ſchmecken, und ebenfalls bei mäßiger Wärme zerſetzt werden. Merkwürdig iſt es, daß das hypoſchwefelichtſaure Silberoxyd zum Chlor eine beſondere Affinität beſitzt, denn es wird weder von der Salzſäure noch von einem Chlorſalze gefällt; und wenn man hypoſchwefelichte Säure durch Zerſetzung des Barythypoſulfits mittelſt Schwefelſäure darſtellt, ſo wird davon das ſogleich zugeſetzte Silberchlorid zu einer zuckerſüßen Flüſſigkeit aufgelöſt.

Selenſaures Silberoxyd. Dieſes Salz wird wie das Sulfat dargeſtellt und kryſtalliſirt in derſelben Geſtalt; es enthält 64,63 Proc. Silberoxyd und 35,37 Selenſäure (E. Mitſcherlich).

Phosphorſaures Silberoxyd. Wenn man ſalpeterſaures Silberoxyd mit einfach phosphorſaurem Natron zerſetzt, ſo fällt es als hellgelbes Pulver nieder, welches jedoch ein baſiſches oder zwei Drittel p osphorſaures Silberoxyd iſt, welches nach Berzelius auf 82,975 Proc. Silberoxyd 17,025 Phosphorſäure enthält, denn die davon abfiltrirte Flüſſigkeit enthält freie Säure. In der Glühhitze ſchmilzt dieſes gelbe Silberphosphat wie Hornſilber; in Waſſer iſt es ſehr wenig auflöslich; von der Salpeterſäure, auch von Phosphorſäure, wird es in bedeutender Menge aufgelöſt. Wenn man Phosphorſäure in einem Silbertiegel ſchmilzt, ſo wird ein Theil des Metalls oxydirt und in der freien Säure aufgelöſt, indem ſich zugleich Phosphorſilber bildet. Phosphorichte Säure reducirt das Silberoxyd, beſonders wenn die Flüſſigkeit erwärmt wird.

Boraxſaures Silberoxyd, fällt als weißes kryſtalliniſches Pulver nieder, wenn man ſalpeterſaures Silberoxyd durch Boraxſolution zerſetzt; es iſt im Waſſer ſehr ſchwer auflöslich. — Schmelzender Borax löſt etwas Silberoxyd auf und bildet damit ein milchweißes opaliſirendes Glas.

Kohlenſaures Silberoxyd durch Fällung des ſalpeterſauren Silberoxyds mit kohlenſaurem Kali erzeugt, iſt ein weißes Pulver, welches ſich am Lichte ſchwärzt, und nach Bergman auf 100 Theile Silber, 29 Kohlenſäure und Sauerſtoff enthält.

Oxalſaures Silberoxyd wird auf gleiche Weiſe als ein weißes in Waſſer unauflösliches Pulver erhalten, welches bei einer höhern Temperatur ſchwach explodirt.

Oxalſaures Silberoxyd-Kali. Durch Auflöſung des kohlenſauren Silberoxyds in Sauerkleſalz erhält man ein leichtlösliches in Rhomboëdern kryſtalliſirbares Salz.

Weinſteinſaures Silberoxyd erhält man wie das einfache Oxalat; es iſt im Waſſer ſehr ſchwer auflöslich.

Weiſteinſaures Silberoxyd-Kali. Durch Behandlung des kohlenſauren Silberoxyds mit Weinſtein erhält man ein weißes in Waſſer unauflösliches Salz (Thénard).

Citronenſaures Silberoxyd auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft erzeugt; ein weißes im Lichte ſich ſchwärzendes in Waſſer unauflösliches Salz, welches 64 Proc. Silberoxyd und 36 Säure enthält (Vauquelin).

Äpfelſaures Silberoxyd kann man durch Digeſtion des Oxyds in Äpfelſäure darſtellen; die Flüſſigkeit färbt ſich bräunlich, während ſich zugleich Kohlenſäure und Eſſigſäure bilden, ſie entfärbt ſich dann unter Abſatz braunſchwarzer Flocken, welche Silberoxyd mit zerſetzter Äpfelſäure enthalten. Durch Abdampfen der filtrirten Auflöſung erhält man das äpfelſaure Silberoxyd als eine gummiähnliche nicht kryſtalliſirbare Maſſe. Wird die wäßrige Auflöſung dieſes Salzes mit Äpfelſäure verſetzt, ſo ſchlagen ſich kryſtalliniſche Körner nieder, welche in Waſſer auflöslich, daraus wieder kryſtalliſirbar ſind, und ein ſaures Silbermalat darſtellen.

Chinaſaures Silberoxyd. Durch Auflöſung des Oxyds in Chinaſäure erhält man ein in Waſſer ſehr leicht auflösliches Salz, welches auch in Alkohol auflöslich iſt, beim Abdampfen als eine weiße warzenförmige Maſſe anſchießt und auf 100 Säure 62,4 Silberoxyd enthält (Henry und Pliſſon).

Eſſigſaures Silberoxyd wird erhalten, wenn man kohlenſaures Silberoxyd in kochender Eſſigſäure auflöſt, oder ſalpeterſaures Silberoxyd durch eſſigſaures Kali zerſetzt. Es kryſtalliſirt beim Erkalten der heißfiltrirten

Solution in weißen perlmutterartig glänzenden lockern und weichen Nadeln, welche kein Kryſtallwaſſer enthalten, in 100 Theilen Waſſers auflöslich ſind, und nach Dumas aus 70,33 Proc. Silberoxyd und 29,67 Eſſigſäure beſtehen.

Ameiſenſaures Silberoxyd ſchießt in durchſichtigen rhomboëdriſchen Kryſtallen an, welche ſich ſchwer trocknen laſſen, und in Waſſer leicht aber nicht im Alkohol löslich ſind (Arvedſon). Die künſtlich dargeſtellte Ameiſenſäure wird beim Erhitzen mit Silberoxyd zerſetzt (Göbel), es entwickelt ſich Kohlenſäure und das Silber wird reducirt.

Benzoeſaures Silberoxyd iſt in kaltem Waſſer ſchwerauflöslich.

Bernſteinſaures Silberoxyd kryſtalliſirt in langen dünnen Blättern, und löſt ſich im Waſſer langſam auf.

Die übrigen Kohlenwaſſerſtoffſäuren, z. B. die Mekonſäure, Funginſäure, Boletſäure, Gallusſäure und Tanninſäure, Honigſteinſäure, Schleimſäure, Kampferſäure, Korkſäure, Pyroweinſteinſäure und Pyroäpfelſäure, die Kyanſäure, die Fettſäuren, und Harzſäuren erzeugen auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft in Waſſer unauflösliche Silberſalze.

Auch die Metallſäuren, die Arſenik- und arſenichte Säure, die Antimon- und antimonichte Säure, die Tantal-, Molybdän-, Wolfram- und Chromſäure bilden auf dem Wege der doppelten Wahlverwandtſchaft nur unauflösliche Silberſalze, wovon das Arſenit durch blaßgelbe Farbe und das Arſeniat als baſiſches Salz, welches 76,69 Proc. Silberoxyd enthält, durch eine ſchmutzige Ziegelfarbe ausgezeichnet ſind; beide löſen ſich ſowohl in freier Säure als auch in Ammoniak. Das

Silberchromat zeichnet ſich durch purpurrothe Farbe aus; bei Überſchuß an Chromſäure iſt der Niederſchlag carminroth; am Sonnenlichte wird er braun in Salpeterſäure iſt er auflöslich.

Die Manganſäure iſt unter allen Metallſäuren dadurch ausgezeichnet, daß ſie oder das manganſaure Kali mit ſalpeterſaurem Silberoxyd keinen Niederſchlag bildet (Frommherz).

Mit den fixen Alkalien und alkaliſchen Erden ſcheint das Silberoxyd keine Verbindungen eingehen zu können, daher können alkaliſche und erdige Subſtanzen in ſilbernen Gefäßen bis zum Rothglühen erhitzt werden, ohne daß das Metall angegriffen wird. Nach Bucholz löſt aber das Barytwaſſer eine ſehr geringe Menge Silberoxyd auf.

Das Ammoniak bildet mit Silberoxyd eine eben ſo merkwürdige als gefährliche Verbindung nämlich das

Berthollet'ſche Knallſilber. Man erhält es am beſten dadurch, daß man aus einer wäßrigen Auflöſung des ſalpeterſauren Silberoxyds, durch Fällung mit Baryt- oder Kalkwaſſer, reines Silberoxyd erzeugt, zwiſchen Druckpapier trocknet und hierauf in einer Flaſche mit ätzendem Ammoniak-Liquor übergießt. Man kann es auch dadurch erhalten, daß man aus ſalpeterſaurem Silberoxyd mittelſt Salzſäure Silberchlorid fällt, dieſes nach ſorgfältigem Auswaſchen in Ammoniak auflöſt, und die Solution durch eine Auflöſung des ätzenden Kali in Alkohol nach und nach zerſetzt, wobei unter ſtarkem Aufbrauſen das Berthollet'ſche Knallſilber niederfällt. Die Flüſſigkeit wird dann mit Waſſer verdünnt, und der Präcipitat auf einem Filter geſammelt.

Dieſes Knallſilber erſcheint als ſchwarzes Pulver, welches bei dem geringſten Stoß oder Druck, mit der größten Heftigkeit explodirt, ſelbſt wenn es feucht iſt, ſo,

daß dieſes Präparat wirklich zu den allergefährlichſten gehört, und immer nur in ſehr kleiner Quantität bereitet und zu Verſuchen genommen werden ſoll. Ja es iſt nicht einmal rathſam, es in eine Flaſche zu bringen; am ſicherſten wird es ſammt dem Filter in Papier gewickelt aufbewahrt. Man darf bei der Umbildung des Silberoxyds in Knallſilber nicht zu viel Ammoniak nehmen, weil davon ein Theil des erſtern aufgelöſt wird; wenn man daher den vom Knallſilber abfiltrirten Ammoniak-Liquor langſam verdunſten läßt, ſo ſchießt ſchwarzes faſt metalliſch-glänzendes Knallſilber kryſtalliniſch an, welches ebenfalls durch geringe Erſchütterung oder Reibung mit fürchterlicher Heftigkeit explodirt. Es iſt nicht ganz unwahrſcheinlich, daß das Berthollet'ſche Knallſilber nichts anders iſt, als eine ſehr lockere Verbindung des Silbers mit Stickſtoff in einer eigenen elektriſchen Spannung, indem bei der Bereitung deſſelben der Waſſerſtoff des Ammoniaks mit dem Sauerſtoff des Silberoxyds Waſſer bildet, und daß dieſes Silbernitrid- oder Azotid auch einen Beſtandtheil des Brugnatelliſchen Knallſilbers ausmacht.

Die Verbindungen des Silberoxyds mit den Erden im engern Sinne ſind noch unbekannt. Nur ſo viel wiſſen wir, daß die Kieſelerde in Verbindung mit einer alkaliſchen Subſtanz und mit Bleioxyd in der Schmelzhitze Silberoxyd aufnimmt, und damit gelbe Glasflüſſe bildet, welche man als Doppelſalze der Kieſelſäure anſehen kann.

§. 295.

Gold, Aurum (Au = 1243,013).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes edelſte aller Metalle kömmt nur gediegen, und ſehr ausgebreitet auf unſerer Erde, ja beinahe in allen Ländern, aber faſt überall ſehr

zerſtreuet, und mit einem großen Übergewichte erdiger Subſtanzen vermengt, meiſtens im Sande vor, daher gehört es zu den wenigen Metallen, welche auch von wilden Menſchen erkannt, geſchätzt und verarbeitet werden und am allerfrüheſten entdeckt worden ſind.

Darſtellung. Wegen des großen ſpec. Gewichts, wodurch ſich das Gold auszeichnet, laſſen ſich die fremdartigen Theile durchs Waſchen und Schlämmen größtentheils davon entfernen, worauf man es mit Queckſilber amalgamirt, und dieſes wieder durch Deſtillation abſondert. Das auf dieſe Weiſe gewonnene Gold iſt indeſſen oft ſehr ſilberhaltig, und das im Handel vorkommende iſt gewöhnlich auch mit Kupfer legirt; um es völlig rein zu erhalten, löſt man es in Königswaſſer auf, wobei das Silber mit Chlor verbunden, zurückbleibt, und präcipitirt das Gold aus der Auflöſung durch Eiſenvitriol. Der reguliniſche Präcipitat wird zuerſt mit Salzſäure digerirt, dann mit Waſſer ausgewaſchen, getrocknet, und mit Beihülfe von Borax und Salpeter geſchmolzen, wodurch jede Spur eines fremden Metalls entfernt wird.

Eigenſchaften. Natürlich kömmt das Gold bisweilen in ſpäroëdriſchen Kryſtallen vor; Farbe *) und Glanz deſſelben ſind bekannt. Als Pulver, nämlich im präcipitirten Zuſtande, beſitzt es zwar eine braune Farbe und keinen Glanz, allein unter dem Polirſtahle nimmt es die reine Farbe und den Glanz des zuſammenhängenden Goldes an. Als feines Pulver in einer Flüſſigkeit ſchwebend läßt es es das Licht mit blauer Farbe durchfallen, und wenn man

---

*) Merkwürdig iſt es, daß das reine Gold bläſſer wird, wenn man beim Schmelzen deſſelben Borax zuſetzt, und daß es beim Schmelzen mit Salpeter oder Kochſalz wieder ſeine gewöhnliche goldgelbe Farbe annimmt. Dieſe Eigenſchaft konnte noch nicht befriedigend erklärt werden.

Blattgold gegen die Sonne hält, ſo geht das Licht mit grüner Farbe durch. Auch wirft das ſchmelzende Gold einen grünen Schein von ſich, beim Erkalten aber, wobei es ſich mehr als alle übrigen Metalle zuſammenzieht, nimmt es wieder ſeine goldgelbe Farbe an. Es hat ein ſpecifiſches Gew. von 19,200 ja im gehämmerten Zuſtande von 19,400 bis 19,650. Es iſt weicher als Silber, wenig elaſtiſch und klingend, aber an Dehnbarkeit übertrifft es alle übrigen Metalle; 1 Gran kann zu einem 500 Fuß langen Draht ausgezogen, und zu einer Fläche von 56,75 Quadratzoll ausgedehnt werden; ja noch mehr, wenn man bedenkt, daß vergoldeter Silberdraht zu ſehr feinen Fäden und Galonen von ungeheurer Länge ausgezogen und geplättet werden kann, und ſtets an allen Punkten vergoldet bleibt. Mit dieſer ungeheueren Dehnbarkeit verbindet das Gold auch viele Cohäſionskraft. Die Schmelzbarkeit deſſelben fällt in die anfangende Weißglühhitze, und iſt noch geringer als die des Silbers und Kupfers. In der gewöhnlichen Schmelzhitze zeigt es ſich ſehr feuerbeſtändig, allein im Focus eines ſtarken Brennglaſes geſchmolzen, verraucht es, ſo daß man eine darüber gehaltene Silberfläche vergolden kann.

Zum Sauerſtoff hat das Gold unter allen Metallen die geringſte Affinität; es kann bei allen Temperaturen an der Luft, im Sauerſtoffgaſe, im Waſſer, in alkaliſchen Flüſſigkeiten, ja ſogar in Säuren, die Salpeterſäure nicht ausgenommen, behandelt werden, ohne daß es ſich oxydirt. Ich habe aber gefunden, daß, wenn man Gold im fein zertheiltem Zuſtande z. B. als Blattgold mit elektropoſitiven unſchmelzbaren Oxyden, z. B. mit Ba Sr, Ca, Mg, Fe, Zn, Kd, Sn, vermengt erhitzt, daſſelbe ſeinen Glanz verliert und eine oxydirte Verbindung mit dem Metalle oder Metalloide eingeht, und daß daſſelbe erfolgt, wenn eines der genannten Metalle mit Gold ver-

mengt beim Zutritt der Luft bis zur Oxydation erhitzt wird. Allein in dieſen Oxyden, in welchen der Sauerſtoff zwiſchen dem elektropoſitiven Metalle und dem elektronegativen Golde getheilt zu ſeyn ſcheint, iſt letzteres nur ſehr locker gebunden, denn wenn man das Ganze mit einer Säure behandelt, ſo löſt ſich das elektropoſitive Oxyd auf, und das Gold wird im fein zertheilten reguliniſchen Zuſtande ausgeſchieden. Tennant hat gefunden, daß, wenn man Salpeter in einer goldnen Röhre ſchmilzt, das dadurch gebildete Kali Gold enthält, und mit gelber Farbe im Waſſer auflöslich iſt. Auch in rauchender Salpeterſäure löſt ſich nach Tennant etwas Gold auf, welches durch Waſſer wieder ausgeſchieden wird. Die Oxyde der elektronegativen Metalle ſcheinen mit dem Golde keine ſolche Verbindungen eingehen zu können.

Um das Gold für ſich, mit Sauerſtoff zu verbinden, kennen wir kein beſſeres Mittel, als es zuerſt in einem Salzbilder aufzulöſen, und dieſe Verbindung hierauf durch ein elektropoſitives Oxyd zu zerſetzen, welches ſeinen Sauerſtoff an das Gold abgiebt, während ſich das Radical des Oxyds mit dem Salzbilder verbindet. Zu dieſem Zwecke wählt man das Chlorür und Chlorid des Goldes.

Wird Goldchlorür mit ätzender Kalilauge kalt übergoſſen, ſo ſcheidet ſich ein grünes Goldoxydul aus, welches ſich aber zum Theil in der Kalilauge auflöſt, und nach und nach in Goldoxyd und Goldmetall zerſetzt wird.

Wird Goldchlorid mit ätz. Kalilauge übergoſſen, ſo wird auf gleiche Weiſe ein bräunlichſchwarzes Goldoxyd gebildet; allein was ſich ausſcheidet, iſt immer nur der kleinere Antheil, weil ſich das Goldchlorid wie eine Säure verhält, und mit elektropoſitiven Körpern gerne auflösliche Verbindungen eingeht. Beſſer iſt es, wenn man Magneſia oder Zinkoxyd ſtatt Kali zur Zerſetzung

des Goldchlorids anwendet, und den erzeugten Niederſchlag zuerſt mit Waſſer gut auswäſcht, hierauf mit Salpeterſäure behandelt, um das im Überſchuß angewandte Fällungsmittel wieder zu entfernen, indem das Goldoxyd in Sauerſtoffſäuren nicht auflöslich iſt. Aber auch bei dieſem Verfahren bleibt ein geringer Antheil des Goldes mit Chlor und dem Fällungsmittel in der Flüſſigkeit zurück.

1) Das Goldoxydul iſt ein dunkelgrünes Pulver, welches aus

		nach Berzelius	
2 Äq. Au	=	2486,026	96,13
1 ʃ O	=	100,000	3,87
		2586,026	100,00

beſteht, mit Säuren keine Verbindungen einzugehen vermag und ungemein leicht in Goldoxyd und Metall zerſetzt wird.

2) Das Goldoxyd iſt im waſſerfreien Zuſtande ein bräunlich ſchwarzes Pulver, welches aus

		nach Berzelius		Javel	Oberkampf
2 Äq. Au	=	2486,026	89,225	89,35	90,9
3 ʃ O	=	300,000	10,775	10,65	9,1
		2786,026	100,000	100,00	100,0

beſteht, und mit Sauerſtoffſäuren ebenfalls keine Verbindungen einzugehen vermag, von der Hydrochlor-, Hydrobrom- und Hydrjodſäure hingegen aufgelöſt wird, weil Haloidſalze und Waſſer gebildet werden. Wenn man bei der Reinigung des Goldoxyds, ſtatt concentrirter, verdünnte Salpeterſäure anwendet, ſo erhält man ein helles, röthlichgelbes Hydrat des Goldoxyds, welches beim Trocknen kaſtanienbraun wird; wendet man dabei gelinde Wärme an, ſo verflüchtiget ſich auch das Waſſer, und der Niederſchlag wird beinahe ſchwarz. Das Goldoxyd zerſetzt ſich vorzüglich durch Licht und Wärme und durch

Einwirkung brennbarer Subſtanzen ungemein leicht, und bedeckt ſich mit einem Goldhäutchen. Als ſehr elektronegativer, den Säuren ähnlicher Körper verbindet ſich das Goldoxyd vorzugsweiſe mit elektropoſitiven Oxyden; daher iſt es auch in Kalilauge, ſowie auch in Kaliumchlorid, Natriumchlorid (und wahrſcheinlich auch in Kaliumbromid und Jodid) etwas auflöslich.

Es wird auch ein purpurrothes Goldſuboxyd angenommen, welches ſich bildet, wenn man die Elektricität durch Goldblättchen entladet, oder wenn man Goldchlorid durch Waſſerſtoff, Kohlenwaſſerſtoff, organiſche Körper, Zinnchlorür, metalliſches Zinn u. ſ. w. zerſetzt. Es iſt möglich, daß dieſes purpurfarbige Pulver zwiſchen dem Oxydul und Oxyd mitteninne ſteht, und aus 1 Äq. Au + 1 Äq. O beſteht, allein beweiſende Verſuche ſind darüber nicht vorhanden; ſo viel iſt gewiß, daß, wenn man Goldpurpur mit Zinn oder deſſen Chlorür erzeugt, Zinn und Sauerſtoff vorhanden ſind, und daß der mit organiſchen Subſtanzen erzeugte Purpur ſtets Kohlenſtoff in ſeiner Miſchung hat.

Zum Chlor beſitzt das Gold die größte Verwandtſchaft, daher verbindet es ſich damit ſchon in der Kälte, wenn man es in Chlorgas, oder in wäßriges Chlor, oder in Königswaſſer bringt. Wir unterſcheiden folgende zwei Verbindungsſtufen:

1) Goldchlorür (ſalzſaures Goldoxydul);

		nach Berzelius	
2 Äq.	Au =	2486,026	85
2 „	Cl =	442,650	15
		2928,676	100

man erhält es aus dem Goldchlorid, wenn man es in einer Porzellänſchale zu trocknem Pulver abdampft, und auf einer Sandkapelle bei der Hitze des ſchmelzenden Zinns

unter öfterm Umrühren erhält bis ſich kein Chlor mehr verflüchtiget. Dieſes Goldchlorür iſt eine weiße etwas gelbliche in Waſſer unauflösliche Salzmaſſe, welche ſich in trocknem Zuſtande unverändert erhält, allein durch Waſſer allmählig in Metall und Chlorid zerſetzt wird. Das reguliniſch ausgeſchiedene Gold verhält ſich zu dem mit Chlor in Verbindung gebliebenen Antheile wie 2 : 1 (Berzelius).

2) Goldchlorid (ſalzſaures Goldoxyd).

nach Berzelius

2 Äq.	Au	=	2486,026	65,09
3 „	Cl	=	1327,950	34,91
			3813,976	100,00

Man bereitet es durch Auflöſung des Goldes in Königswaſſer, und Verdunſtung des überſchüſſigen Chlors und Waſſers bei gelinder Wärme. Es erſcheint als eine dunkelrubinrothe oder rothbraune kryſtalliniſche Maſſe, welche Waſſer aus der Luft anzieht und damit eine gelbe Auflöſung bildet. Es iſt auch in Alkohol, Aether und ätherischen Ölen mit gelber Farbe auflöslich, und beſitzt einen ſehr ſcharfen Geſchmack. Durch Sonnenlicht und durch brennbare Körper, vorzüglich durch Phosphor, hypophosphorichte und phosphorichte Säure, Kohle, Gerbeſtoff, Gallusſäure, Oxalſäure, und durch die meiſten Metalle, auch durch diejenigen Metalloxydule und Chlorüre, welche einer höhern Oxydations- oder Chlorſtufe fähig ſind, vorzüglich vom Eiſenvitriol wird das Gold daraus metalliſch als braunes Pulver niedergeſchlagen. Auf dieſe reguliniſche Ausſcheidung gründet ſich die ſogenannte kalte und naſſe Vergoldung unedler Metalle. Bei ſtarker Verdünnung wird das Gold durch einige Kohlenſtoffverbindungen, z. B. durch Kohlenwaſſerſtoff, Zucker, Gummi, thieriſche Epidermis, Haare, Wolle, Federn, Eſſig, und durch einige Metalle,

z. B. durch Arſenik, Antimon, Blei, Silber, vorzüglich vom Zinn, Zinnchlorür und von Zinnoxydulſalzen, nicht als braunes Metallpulver, ſondern als purpurrothe oxydirte Verbindung gefällt.

Wenn das Goldchlorid einen Überſchuß an Chlor oder freies Königswaſſer enthält, ſo kryſtalliſirt es bei einem gewiſſen Grad von Concentration in der Kälte in langen hellgelben vierſeitigen Prismen, welche an der Luft weniger ſchnell zerfließen, als das reine Goldchlorid.

Merkwürdig iſt das Verhalten des Goldchlorids zu den elektropoſitiven Oxyden und deren Salzen; es verhält ſich nämlich nach Analogie einiger andern Chloride vorzüglich elektronegativer Metalle wie eine Säure, und bildet damit kryſtalliſirbare Salze. Verſetzt man daher die wäßrige Auflöſung des Goldchlorids mit etwas Ammoniak, ſo daß das Chlor davon nicht völlig geſättiget wird, ſo erhält man einen gelben Niederſchlag, welcher Ammonium Gold und Chlor enthält und in der Hitze etwas verpufft. Mengt man Salmiak mit Goldblättchen und unterwirft denſelben der Sublimation, ſo zeigt er ſich an einigen Stellen purpurfarbig, und löſt ſich mit derſelben Farbe in Waſſer auf (Storr). — Verſetzt man die Auflöſung des Goldchlorids mit ätzendem Kali, ſo wird zwar Goldoxyd und Kaliumchlorid gebildet, allein ein Theil des Metalles bleibt mit Chlor verbunden und bildet mit dem Kaliumchlorid ein eigenes Salz, welches beim Abdampfen der Flüſſigkeit als gelbe Prismen, neben dem Kaliumchlorid kryſtalliſirt. Dieſes Salz, welches man Chlorgoldſaures Kaliumchlorid, oder kürzer Kalium-Goldchlorid nennen kann, erhält man am beſten, wenn man das mit 4 Theilen Gold bereitete Chlorid mit 1 Theil Kaliumchlorid vermiſcht und zur Kryſtalliſation abdampft; es ſchießt in ſehr ſchönen goldgelben luftbeſtändigen und in Waſſer leicht auflös-

lichen vierſeitigen Prismen an, welche nach Javel aus 24,26 Procent Kaliumchlorid, 68,64 Goldchlorid und 7,10 Waſſer beſtehen. — Ein analoges Natrium-Goldchlorid erhält man nach Figuier, wenn man auf gleiche Weiſe das aus 4 Theilen Gold bereitete Chlor mit 1 Theil Kochſalz in Waſſer auflöſt und zur Kryſtalliſation abdampft. Es ſchießt ebenfalls in goldgelben vierſeitigen Prismen an, welche luftbeſtändig und im Waſſer ſehr leicht auflöslich ſind, und aus 14,1 Procent Natriumchlorid, 69,3 Goldchlorid und 16,6 Waſſer beſtehen. — Ein kryſtalliniſches Baryum-Goldchlorid erhält man auf gleiche Weiſe durch Verbindung der Goldſolution mit Baryumchlorid. Wenn man die Goldſolution mit Barytwaſſer vermiſcht, ſo fällt ein brauner Präcipitat nieder, welcher größtentheils aus Goldoxyd beſteht, aber nach Pelletier zugleich etwas Baryt und Salzſäure enthält. Die davon abfiltrirte Flüſſigkeit, enthält indeſſen noch einen Antheil Goldchlorid mit dem Barytchlorid in auflöslicher Verbindung zurück. — Strontium-, Calcium-, Magneſium-Chlorid u. ſ. w. verhalten ſich zum Goldchlorid unſtreitig auf ähnliche Weiſe; die Verſuche darüber ſind indeſſen noch ſehr mangelhaft.

Wenn man das Goldchlorid mit einer ſehr verdünnten Auflöſung von Zinnoxydul oder Chlorür vermiſcht, ſo erhält man einen ſehr ſchönen purpurfarbigen Niederſchlag, welcher

Goldpurpur des Caſſius, Purpura mineralis Cassii genannt wird. Am ſchönſten erhält man denſelben auf folgende Weiſe: Eine Auflöſung des Goldes in Königswaſſer, welches aus Salmiak und Salpeterſäure bereitet wurde, wird zur Trockne abgedampft, worauf man das Salz wieder in Waſſer auflöſt, und mit folgender Zinnſolution vermiſcht. In eine möglichſt kalt gehaltene Miſchung aus 4 Theilen verdünnter Salpeter-

ſäure 1 Thl Salzſäure und 1/2 Thl Alkohol trägt man nach und nach in kleinen Antheilen reines Malacca-Zinn bis ſich nichts mehr auflöſt, und verdünnt die Solution mit 80 Thln Waſſer. Da die Farbe des Niederſchlags ſehr von einem gewiſſen Grade der Verdünnung abhängt, ſo iſt es rathſam zuerſt eine kleine Probe der Goldſolution zu nehmen, und einen mit der Zinnauflöſung benetzten Glasſtab einzutauchen; um zu ſehen, ob der rechte Purpur zum Vorſchein kömmt, und darnach die Verdünnung beider Flüſſigkeiten beurtheilen zu können. Es bildet ſich eine ſchöne purpurrothe, anfangs durchſichtige Flüſſigkeit, woraus ſich der Purpur allmählich niederſchlägt, ſo daß die Flüſſigkeit völlig ungefärbt zurückbleibt. Miſcht man beide Flüſſigkeiten in einem zu wenig verdünnten Zuſtande zuſammen, ſo erhält man einen dunkelbraunen Niederſchlag. Wenn man in eine ſehr verdünnte wäßrige Auflöſung des Goldchlorids metalliſches Zinn bringt, ſo wird ebenfalls alles Gold als Purpur gefällt. Das Verhältniß der Beſtandtheile iſt im Purpur nicht immer gleich; Prouſt fand darin 24, Berzelius 28,2 und Oberkampf 39,82 bis 79,42 Procent Gold; der Zinngehalt wurde als Oxyd berechnet von Prouſt zu 76, von Berzelius zu 64, nebſt 7,6 Waſſer, von Oberkampf zu 60,18 bis 20,58 Proc. gefunden. Das Beſtandtheil-Verhältniß ſcheint vorzüglich von dem Grade der Verdünnung abzuhängen; je mehr das Gold darin überwiegt, deſto ſchöner fällt der Purpur aus. Er läßt ſich als eine Verbindung des Zinnoxyduls mit Goldſuboxyd, oder als ein beſonders Oxyd aus zwei Metallen mit einem gemeinſchaftlichen Antheil Sauerſtoff betrachten. Das Gold kann nicht im metalliſchen Zuſtande als bloßer Gemengtheil darin vorhanden ſeyn, denn der Purpur wird vom ätzenden Ammoniak zu einer dunkelrothen Flüſſigkeit aufgelöſt. Von der Salzſäure wird derſelbe zerſetzt, indem ſich Zinnchlorid auflöſt und Gold aus-

ſcheidet. Vom Königswaſſer wird umgekehrt das Gold aufgelöſt und das Zinn als Oxyd zurückgelaſſen.

Von den alkaliſchen Silicaten wird der Goldpurpur zu einem ſchönen durchſichtigen rubinrothen Glaſe aufgelöſt, daher wird derſelbe in der Email- und Glasmahlerei gebraucht. Das Zinn iſt indeſſen für dieſen Zweck kein nothwendiger Beſtandtheil, denn man kann den aus Goldchlorid mittelſt ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul erzeugten Niederſchlag eben ſo gut gebrauchen; dieſer Niederſchlag hat eine analoge Zuſammenſetzung wie der Purpur des Caſſius, er enthält nämlich Gold, Queckſilber und Sauerſtoff (nach Proust auch Chlor).

Mit Brom bildet das Gold unſtreitig zwei dem Chlorür und Chlorid ſehr analoge Verbindungen, welche jedoch noch nicht genau unterſucht ſind. Wir wiſſen nur, daß ſich das Gold ſehr leicht in Brom auflöſt, und daß dieſes Goldbromid bei der Verdünnung mit Waſſer gelb erſcheint, wie das Chlorid, und die Finger violett färbt. Nach Lampadius iſt das trockne Goldbromid von grauſchwarzer Farbe und enthält 50 Proc. Gold.

Mit Jod verbindet ſich das Gold weniger leicht als mit Brom und Chlor, denn wenn man erhitzten Joddampf auf Goldblättchen wirken läßt, ſo verflüchtiget ſich das Jod und hinterläßt das Gold unverändert. Ein Goldjodür erhält man indeſſen, wenn Goldoxyd mit Hydrjodſäure digerirt wird, oder wenn man ſehr fein zertheiltes Gold mit Hydrjodſäure im Überſchuſſe unter Zuſatz kleiner Portionen Salpeterſäure behandelt, und die Auflöſung heiß filtrirt, worauf ſich beim Erkalten das Goldjodür als citronengelbes kryſtalliniſches Pulver niederſchlägt. Der größere Antheil des Jodürs bleibt indeſſen in der freien Säure aufgelöſt, und kann erhalten werden, wenn man die Flüſſigkeit mit Salpeterſäure verſetzt, längere Zeit bis zur

Verjagung des überſchüſſigen Jods kochen läßt. Es beſteht nach Pelletier aus 66 Proc. Gold und 34 Jod, berechnet ſich alſo auf ein AuJ. Im kochenden Waſſer iſt es nur wenig löslich; bei einer Hitze von 150° wird es in Metall und Joddampf zerſetzt.

Mit Fluor wurde das Gold noch nicht in Verbindung gebracht; ſie würde wahrſcheinlich gelingen, wenn man in einem goldnen Gefäße conc. Flußſäure mit fein zertheiltem Golde in Berührung bringen, und mit Salpeterſäure verſetzen würde.

Mit Schwefel kann das Gold nur auf naſſem Wege in Verbindung gebracht werden, wenn man nämlich in die wäßrige Auflöſung des neutralen Goldchlorids Schwefelwaſſerſtoffgas leitet, ſo ſchlägt ſich Goldſulfurid als ſchwarzes Pulver nieder, welches nach Oberkampf 80,39 Proc. Gold und 19,61 Schwefel enthält. Ein Goldſulfür bildet ſich, wenn die Goldſolution im kochendheißen Zuſtande vom Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt wird, indem ſich zugleich Schwefelſäure bildet. Dieſes Goldſulfür iſt ſchwarz oder dunkelbraun, und giebt einen dunkelgelben Strich. In der Hitze wird das Schwefelgold sehr leicht zerſetzt, indem der Schwefel verdampft und das Gold zurückbleibt; daher läßt ſich dieſe Verbindung nicht auf trocknem Wege durchs Zuſammenſchmelzen darſtellen.

In Schwefelkalium iſt das Schwefelgold, vorzüglich das Sulfurid, zu einer rothgelben Flüſſigkeit auflöslich. Auch von ätz. Kalilauge wird es zum Theil aufgelöſt, indem der andre Theil ſeinen Schwefel an das Kali abgiebt (Berzelius). Selbſt das metalliſche Gold wird von ſchmelzender Kaliſchwefelleber aufgelöſt.

Mit Phosphor verbindet ſich das Gold ziemlich leicht, wenn man es mit verglaster Phosphorſäure und Kohlenpulver zum Schmelzen erhitzt. Das Phosphorgold

iſt blaßgelb, ſpröde, körnig im Bruche, leichter ſchmelzbar als Gold, und enthält auf 100 Gold 4 Phosphor (Pelletier). Durch anhaltendes Glühen im offenen Gefäße wird es zerſetzt, indem der Phosphor verbrennt. Erhitzt man fein vertheiltes Gold mit Phosphor in einer zugeſchmolzenen luftleeren Glasröhre, ſo erhält man nach Ed. Davy ein graues, metalliſch glänzendes Phosphorgold, welches 14 Proc. Phosphor enthält, und in der Hitze ebenfalls zerſetzt wird. Läßt man Phosphorwaſſerſtoffgas in Übermaße durch eine wäſſrige Solution des Goldchlorids gehen, ſo wird zuerſt Gold niedergeſchlagen, welches ſich ſpäter mit dem Phosphor des im Überſchuße hineingeleiteten Gaſes verbindet, und damit eine ſchwarze Maſſe bildet, welche keinen Metallglanz beſitzt, an der Luft nicht raucht, und ganz homogen iſt; bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt der Phosphor und das Gold wird metalliſch ausgeſchieden (Oberkampf).

Ob Boron und Kohlenſtoff mit Gold in Verbindung gehen können, iſt noch ungewiß. Auffallend iſt es, daß das Gold durch Cementation zwiſchen Kohlen jene ſchöne gelbe Farbe erlangt, wodurch ſich die venetianiſchen Zechinen auszeichnen; dieſe Farbe beſchränkt ſich aber nur auf die Oberfläche.

Mit Kohlenſtickſtoff (Kyan) bildet das Gold einen weißen Niederſchlag, wenn man Goldchlorid durch Kaliumkyanid zerſetzt. Durch Hydrokyanſäure aber wird die Goldſolution nicht zerſetzt, Goldoxyd hingegen wird davon weiß. Dieſes Goldkyanid iſt in Waſſer nicht auflöslich, von Kyankalium aber wird es mit gelbrother Farbe zu einem Kalium-Goldkyanid aufgelöſt, welches in kleinen hellgelben durchſichtigen Prismen kryſtalliſirt. Säuren ſchlagen daraus, unter Entwicklung von Hydrokyanſäure, Goldkyanid nieder. Mit verſchiedenen Metallſalzen giebt das Kalium-Goldkyanid Niederſchläge, welche Doppelmetallkya-

nide ſind. Kaliumſchwefelkyanid giebt mit Goldchlorid einen fleiſchrothen Niederſchlag von Goldſchwefelkyanid, welcher in Ammoniak und in Kaliumſchwefelkyanid auflöslich iſt.

Mit Stickſtoff geht das Gold eine merkwürdige Verbindung ein, welche nach der Analogie des Bertholetiſchen Knallſilbers gebildet iſt, und Knallgold, Aurum fulminans genannt wird. Man erhält es, wenn Goldoxyd mit Ammoniakgas oder wäßerigem Ammoniak einige Zeit in Berührung geſetzt wird, oder wenn man die wäſſerige Auflöſung des Goldchlorids mit überſchüſſigem ätz. Ammoniak fällt und damit digerirt. 100 Theile Gold geben ungefähr 125 Theile Knallgold, welches auf einem Filter geſammelt, mit ſehr verdünntem Ammoniakliquor ausgewaſchen und bei ſehr gelinder Wärme im Schatten getrocknet wird. Es beſitzt eine gelbbraune Farbe und explodirt aus denſelben Veranlaſſungen wie das Knallſilber mit großer Heftigkeit, jedoch nicht ſo leicht wie dieſes. Wenn es mit einer verhältnißmäßig großen Quantität irgend eines Pulvers, welches nicht zerſetzend einwirkt, gemengt und hierauf erhitzt wird, ſo brennt es ohne Knall mit einer ſchwachen Flamme ab. Die Produkte der Zerſetzung des Knallgoldes ſind metalliſches Gold, Stickgas und Waſſerdampf nebſt etwas Ammoniak. Vom Schwefelwaſſerſtoff und vom Zinnchlorür wird es ebenfalls ohne Exploſion zerſetzt; im letztern Falle verwandelt es ſich in Goldpurpur. Säuren und Alkalien ſcheinen es nicht leicht zerſetzen zu können.

Eine Verbindung des Goldes mit Waſſerſtoff iſt unbekannt.

Mit Metallen läßt ſich das Gold leicht zuſammen ſchmelzen, allein nur wenige Legirungen deſſelben beſitzen Brauchbarkeit. Die Verbindungen mit Wolfram, Molybdän, Mangan, Arſenik, Antimon, Wismuth, Zink, Kobald und Blei ſind ſpröde oder we-

nig dehnbar und unanſehnlich von Farbe und Glanz. Mit Tellur kömmt das Gold natürlich vor; im Schrifterze iſt es zu 30 Proc. mit Te und Ag, im Weißtellur zu 26,7 Proc. mit Te, Pb, Ag ꝛc. im Blättertellur zu 9 Proc. mit Te und Pb ꝛc. verbunden; dieſe Verbindungen ſind weiß oder grau, ſehr weich und wenig dehnbar. — Mit Eiſen giebt das Gold graue oder weiße Legirungen von beträchtlicher Härte. Eine Miſchung von einem Theil Gold und 4 Theilen Eiſen iſt ſilberweiß, gleiche Theile beider Metalle geben eine graue Legirung; eine Verbindung von 11 Theilen Gold mit 1 Theil Eiſen iſt gelblichgrau, ſehr dehnbar, hart und von 16,885 ſpec. Gewicht. (Hatchett).

Mit Zinn im geringen Verhältniſſe giebt das Gold eine blaßgelbe dehnbare Legirung, woraus es ſchwer iſt alles Gold abzuſcheiden. — Kupfer bildet mit dem Golde eine der ſchönſten und bekannteſten Legirungen; ein geringer Kupfergehalt erhöht die Farbe des Goldes, macht es härter und leichter ſchmelzbar, ohne die Dehnbarkeit deſſelben beträchtlich zu vermindern, daher wird es für die gewöhnlichen Geräthſchaften und Verzierungen mit dieſem Metalle verſetzt. Der Gehalt wird nach Karaten und Grän beſtimmt, und die Legirung wird rothe Karatirung genannt. Das Markgewicht hält 24 Karat, 1 Karat hält 12 Grän. Eine Mark reines Gold iſt alſo vier und zwanzig karätig. Enthält daſſelbe in der Mark nur 1 Karat Kupfer, ſo heißt es drei und zwanzig karätiges Gold, welches wirklich ein ſchöneres Anſehen als das reine Gold hat. Das ein und zwanzig karätige beſitzt nach Muſchenbröck die größte Härte. Wenn es nicht unter zwanzig karätig iſt, d. h. in der Mark nicht über 4 Karat Kupfer hält, ſo iſt es noch immer ſehr ſchön, geſchmeidig und beſtändig, das neunzehnkarätige Gold iſt aber ſchon merklich roth und zum Anlaufen geneigt. Das feinſte ausgeprägte Gold ſind die Kremnitzer Dukaten, welche 23 Karat und 9 Grän Gold

halten; die Holländer Dukaten halten 23 Karat und 7 Grän. Das Nickel giebt nach Lampadius mit Gold eine gelblichweiße, harte, ſehr politurfähige äußerſt dehnbare Legirung, deren magnetiſche Kraft ſo groß wie die des reinen Nickels iſt. — Das Silber macht das Gold blaß, und bei einem gewiſſen Verhältniſſe grünlich, daher wird es für Kunſtſachen nicht ſelten abſichtlich zugeſetzt, das ſilberhaltige Gold wird weiße Karatirung genannt. Mit Silber und Kupfer zugleich gemiſcht, heißt ſie gemiſchte Karatirung, welche ſehr häufig vorkömmt. In Farbe dem reinen Golde am ähnlichſten iſt zwei und zwanzig karätiges Gold, welches mit 1 Karat Silber und 1 Karat Kupfer legirt iſt, es hat aber nur ein ſpec. Gewicht von 17,344. — Mit Queckſilber verbindet ſich das Gold ſchon in der Kälte, noch leichter aber bei erhöhter Temperatur. Man bedient ſich des Goldamalgams zu der ſogenannten heißen oder Feuervergoldung; man rührt nehmlich das gekörnte und bis zum Rothglühen erhitzte Gold in erhitztes Queckſilber, wo dann die Verbindung beider Metalle in wenigen Minuten vollendet iſt. Durchs Auspreſſen erhält man ein gelblichweißes teigartiges etwas ſteifes Amalgam, welches 33 Proc. Queckſilber auf 67 Gold enthält. Das davon abgefloßene Queckſilber iſt ein Amalgam mit einem weitgeringern Goldgehalte. Übrigens laſſen ſich beide Metalle in allen Verhältniſſen mit einander vermiſchen. Ein Amalgam aus 6 Theilen Queckſilber auf 1 Theil Gold kryſtalliſirt in vierſeitigen Prismen. Beim Erhitzen wird dieſes ſteife Amalgam flüſſig, das Queckſilber verdampft in der Glühhitze und hinterläßt das reine Gold in dendritiſcher Geſtalt; war aber das Queckſilber im Überſchuße vorhanden, ſo bleibt das Gold als feines Pulver zurück. Beim Vergolden des Kupfers oder Meſſings wird die zu vergoldende Fläche mittelſt verdünnter Säure möglichſt blank gemacht, dann mit einer verdünnten Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilber

überſtrichen (angequickt), hierauf mit dem ſteifen Goldamalgam eingerieben und endlich bis zur Verflüchtigung des Queckſilbers erhitzt, worauf dann die Vergoldung polirt ꝛc. wird.

§. 296.

Platin, Platina. (Pt = 1233,260.)

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes Metall kam erſt im Jahre 1741 aus Südamerika nach Europa; die Spanier ertheilten ihm den Namen Platina, weil es dem Silber ähnlich iſt, welches im Spaniſchen Plata heißt. Es kömmt dort im Sande vor und iſt von Gold und vielen andern Metallen begleitet. Nachdem der Sand durch Schlemmen und Waſchen entfernt iſt, werden die rückſtändigen metalliſchen Körner mit Queckſilber amalgamirt, um das Gold auszuziehen, und nachdem dieſes gewonnen iſt, wird der Rückſtand als Platinerz verkauft. Dieſes beſteht größtentheils aus ſtahlgrauen metalliſchen Körnern, von verſchiedener Größe, meiſtens flach und abgerieben, ſelten mit deutlichen Spuren einer ſpäroedriſchen Kryſtalliſation. Auſſer Platin, welches etwas über 80 Proc. beträgt, finden ſich darin Rhodium, Iridium, Palladium, Osmium, Kupfer, Titaneiſen, Chromeiſen, Blei, Spuren von Gold und Queckſilber, Hyacinth, Spinell, Kalkſilicat, Quarz ꝛc. Berzelius fand im Platinerz aus der Provinz Antioquia in Columbien 84,30 Proc. Pt, 3,46 Rh, 1,46 Ir, 1,06 Pd, 1,03 Os, 0,74 Cu, 5,31 Fe, 0,72 $\dot{C}a\,\dddot{S}i$. Beinahe rein nur mit Palladiumkörnern vermengt, kömmt es nach Wollaſton nur in Braſilien vor.

Vor einigen Jahren wurde das Platin auch am Ural in Sibirien entdeckt; es kömmt dort ebenfalls in derſelben Geſtalt und unter denſelben Verhältniſſen nämlich mit Gold im Sande in ziemlicher Menge vor, indeſſen iſt das Sibiriſche Platinerz dunkler grau und eiſenhaltiger als das

Amerikaniſche, auch kömmt es zum Theil, nämlich zu Nischene Tagilsk ohne Osmium, und zum Theil nämlich zu Goroblagodat ohne oder nur mit geringen Spuren von Iridium und mit beträchtlichen Antheilen Eiſen verbunden vor. Berzelius fand in dem Sibiriſchen Platinerz von drei verſchiedenen Fundorten 73,58 bis 86,50 Pt, 0,86 bis 1,15 Rh, 0 bis 4,97 Jr, 0,28 bis 1,10 Pd, 0 bis 1,40 Os mit Jr verbunden, 0,45 bis 5,20 Cu, 8,32 bis 12,98 Fe.

Seit der Entdeckung des Platins haben ſich ſchon ſehr viele Chemiker damit beſchäftiget; Scheffer, Levis, Marggraf, Sickingen, Muſſin-Pouſchkin, Vauquelin, Wollaſton, Descotils, Tennant, Berzelius, Davy, Laugier, Cloud, Döbereiner und Oſann haben unſere Kenntniſſe darüber am meiſten begründet und erweitert.

Darſtellung. Um das Platin von den vielen damit vorkommenden Subſtanzen zu befreien, wird das Erz nach mechaniſchem Ausleſen mit dem Magnete von dem beigemengten Eiſenſand befreit, dann in der Kälte mit verdünntem Königswaſſer behandelt, um Queckſilber, Gold, Eiſen, Kupfer ꝛc. zu entfernen. Das hierauf gut ausgewaſchne und getrocknete Erz wird in einer Retorte mit der vierfachen Menge Königswaſſer aus 2 Theilen Salzſäure, und 1 Theil Salpeterſäure mehrere Tage lang in Digeſtion geſtellt, und beinahe bis zum Sieden erhitzt, weil das Erz nur ſchwierig und langſam aufgelöſt wird; oder was beſſer iſt, man erhitzt das Erz in einer Tubulatretorte mit ſtarker Salzſäure und ſetzt die Salpeterſäure in kleinen Antheilen nach und nach hinzu um nicht zu viel Chlor zu verlieren. Nachdem ſich nichts mehr auflöſt, wird die Solution abgegoſſen, und der Rückſtand noch ein paarmal mit kleinen Portionen kochenden Königswaſſers behandelt. Es bleibt ein ſchwarzes Pulver im Rückſtande, welches aus Iridium und Osmium beſteht, und etwa 1/25 bis 1/30 des Platinerzes

beträgt. Die Solution enthält außer dem Platin auch alles im Erze vorkommende Palladium und Rhodium, auch wohl etwas Iridium; ſie wird bis zur Syrupconſiſtenz abgedampft, oder abdeſtillirt um den Säureüberſchuß zu entfernen. In dem Deſtillate befindet ſich gewöhnlich etwas Osmium, daher kann es in der Folge zur Abſcheidung deſſelbeu benützt werden. (§. 249.) Um nun aus der in der Retorte zurückgebliebenen Solution das Platin von den übrigen Metallen zu ſcheiden, verdünnt man die dickliche Flüſſigkeit mit ihrem zehnfachen Gewichte Waſſer, und läßt ſie einige Zeit in der Ruhe ſtehen, damit ſich das darin ſchwebende Iridium abſetzten kann, filtrirt ſie dann klar und vermiſcht ſie mit einer in der Siedhitze geſättigten Salmiakauflöſung, wobei das Platin als ein gelbes ſchwerauflösliches Salz (Platinſalmiak, Ammonium-Platinchlorid) größtentheils gefällt wird. Den Niederſchlag muß man ſogleich von der überſtehenden Flüſſigkeit abſondern, bevor ſich Rhodium- und Palladium-Salze daraus niederſchlagen können. Die von dem Platinſalmiak abfiltrirte Flüſſigkeit enthält noch etwas Platin aufgelöſt; um auch dieſen letzten Hinterhalt von den übrigen Metallen zu trennen, präcipitirt man alles Aufgelöſte durch metalliſches Eiſen oder Zink, behandelt den ſchwarzen Metallniederſchlag zuerſt mit kochender Salpeterſäure um allenfalls vorhandene Antheile von Kupfer, Blei ꝛc. zu entfernen und löſt hierauf das Platin wieder in Königswaſſer und präcipitirt es, nachdem man die Auflöſung mit etwas Salzſäure verſetzt hat, auf die bereits angegebene Weiſe mit Salmiakſolution. Sämmtlicher Platinſalmiak wird mit kaltem Waſſer ausgewaſchen und dann ausgepreßt. Zuviel Waſſer darf man beim Auswaſchen nicht anwenden, weil das Ammonium-Platinchlorid nicht ganz unauflöslich im Waſſer iſt. Dieſes Salz muß eine ſchöne citronengelbe Farbe beſitzen; hat es einen Stich ins Röthliche, ſo iſt es ein Zeichen, daß ſich Iridium oder

Palladium dabei befindet, welches man durchs Auskochen mit verdünnter Salpeterſäure entfernen kann. Oder man zerſetzt das Salz durchs Ausglühen, löſt das dadurch erhaltene Metall neuerdings in Königswaſſer auf und fällt es noch einmal mit Salmiak, wobei die verunreinigenden Metalle in der Flüſſigkeit zurück bleiben.

Der Platinſalmiak zerſetzt ſich in der Glühhitze ungemein leicht, und das Metall bleibt als eine ſchwammige graue Maſſe (ſogenannter Platinſchwamm) zurück. Da bei dieſem Ausglühen leicht ein kleiner Antheil des Metalls mit dem Salmiak fortgeführt werden kann, ſo iſt es am beſten, dieſe Operation in einer Retorte vorzunehmen.

Um das Platin als zuſammenhängendes Metall zu erhalten, zerreibt man den Platinſchwamm zwiſchen den Händen oder in einem hölzernen Mörſer, aber durchaus mit keinem härtern Material um die Platintheilchen nicht zu glätten, was das Zuſammenſintern derſelben verhindern würde, zu Pulver, ſiebt es durch ein feines Leinwandſieb, und rührt es mit Waſſer zu einem Brei, woraus man das Platinpulver ſich abſetzen läßt, um es mittelſt einer ſtarken Preſſe in einem meſſingenen Cylinder oder beſſer hohlen Konus mit beweglichem Boden in eine zuſammenhängende Maſſe zuſammen zu drücken. Wenn der Konus mit etwas Fett ausgeſtrichen und ſein beweglicher Boden oder Stöpſel aus Stahl mit Flußpapier umwickelt am weitern Ende eingeſteckt iſt, ſo kann man den Platinkuchen nach ſeiner Zuſammenpreſſung leicht herausnehmen, ohne daß er zerbricht *). Man erhitzt ihn dann zuerſt bis zum Rothglühen

*) Wollaſton, von dem dieſes Verfahren ausgemittelt iſt, hat die verſchiedenen Handgriffe und Hülfsmittel, welche beobachtet werden müſſen, in den Philosophical Transactions for 1829 Pt. I. p. 1. genau beſchrieben. Seine Abhandlung iſt in faſt alle phyſikaliſche, chemiſche und techniſche Zeitſchriften übergetragen worden.

um die Feuchtigkeit auszutreiben, endlich unter einer thönernen Kapſel bis zum Weißglühen, und ſchmiedet zuletzt das Platin im glühenden Zuſtande unter dem Hammer zu Zain oder Blech aus, woraus die verſchiedenen Geräthſchaften geformt werden (Wollaſton.) Eine andere Methode das Platin zuſammenhängend und ſchmiedbar zu machen, beruht auf Anwendung des Arſeniks. Es werden nämlich 3 Theile Platinſchwamm, 6 Theile arſenichte Säure und 2 Theile kohlenſaures Kali als Pulver zuſammengemengt und in einem geräumigen zum Weißglühen erhitzten Tiegel getragen. Die Maſſe ſchmilzt mit Aufbrauſen, indem die Kohlenſäure entweicht und die arſenichte Säure durch das Kali in Arſenikſäure, welche ſich damit verbindet und in Arſenikmetall zerfällt, welches mit dem Platin eine ſchmelzbare Legirung bildet. Dieſe wird hierauf in einem andern Tiegel umgeſchmolzen und aufs Neue mit einer Miſchung von arſenichter Säure und kohlenſauren Kali bedeckt, um das Platin mit noch mehr Arſenik zu verſetzen und in einen dünnen Kuchen zu ſchmelzen, welcher ſodann unter der Muffel einer ſtarken und anhaltenden Hitze ausgeſetzt wird um das Arſenik größtentheils wieder zu verflüchtigen. Der porös gewordene Platinkuchen wird aus der Muffel genommen und ſogleich in Oel untergetaucht, welches ſich in die poröſe Maſſe einſaugt. Man ſetzt ihn dann wieder einer angemeſſenen Hitze aus, um das Öl allmählig zu zerſetzen; hierauf wird das Metall zum Weißglühen erhitzt um das Arſenik daraus möglichſt zu verflüchtigen. Das nach dieſer Operation noch immer porös bleibende Platin wird durch Säure und Waſſer gereiniget, und zuletzt der ſtärkſten Hitze ausgeſetzt und unter den Hammer gebracht um es in eine vollkommene dichte und gleiche Maſſe auszuſchmieden. Dieſe von Jeanetty in Paris erfundene und ausgeführte Methode iſt aber der Wollaſtonſchen weit nachzuſetzen, weil ſie weniger geeignet iſt, ein

vollkommen reines dichtes und dauerhaftes Platin zu liefern. Muſſin-Puſhkin hat vorgeſchlagen das ſchwammige Platin mit Queckſilber zu amalgamiren um es ſchmiedbar zu machen.

Eigenſchaften. Das ſchwammige Platin iſt grau glanzlos, weich, porös, locker; das geſchmiedete aber iſt hell ſtahlgrau ins Silberweiße gehend, glänzend, jedoch etwas weniger als Silber, im Gefüge ſehr dicht und von 21,250 ſpec. Gewicht (Wollaſton). Die größte Dichtigkeit beſitzt das zu Draht gezogene Platin, Wollaſton fand das ſpec. Gew. deſſelben von 21,400 bis 21,500; das Platin beſitzt alſo unter allen Körpern das größte ſpec. Gewicht. Es iſt härter als Kupfer aber weicher als Eiſen; nach dem Golde und Silber iſt es das dehnbarſte Metall, indem es ſich in äuſſerſt feine Bleche und Drähte ſtrecken und ziehen läßt. Was die Zähigkeit des Platins betrifft, ſo wird ſie von Wollaſton mit 590 bezeichnet, wenn die des Goldes 500 und die des Eiſens 600 iſt, d. h. gleich dicke und lange Drähte dieſer drei Metalle mit angehängten Gewichten belaſtet, brechen bei Gewichtsverhältniſſen, welche dieſen Zahlen entſprechen. In der Weißglühhitze wird das Platin zwar weich, ſo daß es ſich ſchweißen läßt, allein in Maſſe kann man es nicht zum vollkommenen Schmelzen, wohl aber zum Zuſammenſintern bringen. Nur als feine Drähte oder Spitzen läßt es ſich durch den elektriſchen Funken durch das Knallgasgebläs und durch den Brennpunct großer Brenngläſer ſchmelzen.

Zum Sauerſtoff beſitzt das Platin beinahe ebenſo wenig Verwandtſchaft wie das Gold, denn es verändert ſich weder an der Luft noch im Waſſer, noch in den Sauerſtoffſäuren; allein es iſt eines der elektronegativſten Metalle, und beſitzt zu den elektropoſitiven Körpern eine ſolche Affinität, daß es ſich bei Berührung mit ſehr elektropoſitiven Oxyden z. B. mit Kali, Natron, Lithion ꝛc. in

der Glühhitze ſelbſt oxydirt, um mit dieſen Oxyden in Verbindung zu treten; daher werden Platingefäße ſehr angegriffen und porös, wenn man alkaliſche Subſtanzen und vorzüglich Salpeter darin glüht und ſchmilzt, oder wenn man ſie zwiſchen glühende Holzkohlen ſtellt, indem das Kali der Holzaſche in der Glühhitze auch von Außen oxydirend auf das Platin einwirkt. Dieſes Metall iſt alſo für Gefäße zur Behandlung alkaliſcher Subſtanzen weniger geeignet als Silber, auch dürfen Platintiegel nie anders als in thönerne Kapſel eingeſchloſſen dem Kohlen- und Holzfeuer ausgeſetzt werden.

Übrigens giebt es noch ein anderes Mittel das Platin mit Sauerſtoff in Verbindung zu bringen, nämlich die Zerſetzung des Platinchlorürs und Chlorids durch baſiſche Oxyde, auf die Weiſe wie man Goldoxyd darſtellt. Wir unterſcheiden zwei Oxydationsſtufen, nämlich ein Oxydul und ein Oxyd.

1) Platinoxydul.

		nach Berzelius	
1 Äq.	Pt =	1233,26	92,40
1 „	O =	100,00	7,60
		1333,26	100,00

Es wird erhalten, wenn man Platinchlorür bei gelinder Wärme mit ätzender Kalilauge digerirt. Das Oxydul ſcheidet ſich als voluminoſes ſchwarzes Pulver aus, bleibt aber zum Theil in dem überſchüſſigen Kali aufgelöſt und bildet damit eine ſchwarzgrüne Solution, woraus ſich das Oxydul durch Sättigung des Kali mit Schwefelſäure fällen läßt. Beim Erhitzen der Lauge wird auch ein Theil des Oxyduls zerſetzt in Platinoxyd, welches ſich im Kali auflöſt, und Platinmetall, welches ſich ausſcheidet. Dieſes ſchwarze Platinoxydul iſt eigentlich ein Hydrat, welches indeſſen durch gelindes Erhitzen leicht entwäſſert werden

kann; man darf es aber nicht zu ſtark erhitzen, weil es auch ſeinen Sauerſtoff ſehr leicht verliert.

Nach Edm. Davy und Döbereiner erhält man das Platinoxydul auch, wenn man eine Auflöſung des ſchwefelſauren Platinoxyds mit Alkohol vermiſcht zum Kochen erhitzt, wobei ſich ein ſchwarzes Pulver niederſchlägt, welches ausgewaſchen und getrocknet wird. Dieſes ſchwarze Pulver wird an der Luft nicht verändert, beim Erhitzen wird es mit Ziſchen und unter Entwicklung eines rothen Feuers zerſtört, ſo daß metalliſches Platin zurückbleibt. Eine der merkwürdigſten Eigenſchaften dieſes ſchwarzen Pulvers, welches Döbereiner, als ein Suboxydul des Platins betrachtet, iſt, daß es, wenn die geringſte Menge davon einen mit Alkohol benetzten Körper trifft, ein wenig aufbrauſt, zu glühen anfängt, und damit ſolange fortfährt, als noch etwas vom Alkohol übrig iſt *). Wenn dieſes ſchwarze Pulver noch vor dem Trocknen mit Weingeiſt übergoſſen wird, ſo disponirt es den Alkohol ebenfalls zur Oxydation, er zieht aus der Luft Sauerſtoff an, und verwandelt ſich ſehr bald in Eſſigſäure und Waſſer, während das Platinſuboxydul dabei unverändert bleibt. Mit Salzſäure bildet das Platinoxydul Platinchlorür und Waſſer; ähnlich verhält es ſich mit Hydrobromſäure und Hydrjodſäure.

Mit den Sauerſtoffſäuren geht es ſalzartige Verbindungen ein; wenn man z. B. bei der Fällung deſſelben aus einer alkaliſchen Auflöſung mittelſt Schwefelſäure von letzter zu viel anwendet, ſo löſt ſich das zuerſt gefällte Oxydul wieder auf und bildet ein ſchwefelſaures Platinoxydul, welches als concentrirte Solution eine dun-

---

*) Edm. Davy hat dieſe Eigenſchaft zur Einrichtung eines Platin-Feuerzeugs benützt, wobei man ſich eines mit Alkohol befeuchteten Zunders bedient.

kelbraune Farbe beſitzt, bei ſtärkerer Verdünnung aber roth erſcheint. Vauquelin erhielt dieſes Salz auch, als er Platinchlorür ſo lange mit concentrirter Schwefelſäure behandelte, bis alles Chlor als Hydrochlorſäure fortgegangen war.

Salpeterſaures Platinoxydul erhält man durch Auflöſung des Oxyduls in ſehr verdünnter Salpeterſäure. Die Solution beſitzt ebenfalls eine dunkelbraune Farbe und läßt ſich zu einer honigdicken grünlich dunkelbraunen Maſſe eintrocknen, worin ſich das Oxydul durch Zerſetzung der Säure allmählig in Oxyd verwandelt. — Eſſigſaures Platinoxydul läßt ſich durch Auflöſung des Oxyduls in Eſſigſäure darſtellen; die Auflöſung iſt grünlich, und trocknet zu einer dunkelbräunlichgrünen Maſſe ein, welche, mit einem Rückſtande von etwas Oxydul, im Waſſer wieder auflöslich iſt.

In den ätzenden fixen Alkalien iſt das Platinoxydul mit dunkelgrüner Farbe auflöslich. Mit Glaspulver geſchmolzen giebt es ein dunkelbraunes Glas.

2) Platinoxyd.

		nach Berzelius		Chenevix
1 Äq. Pt	=	1233,26	85,87	87
2 · O	=	200,00	14,13	13
		1433,26	100,00	100

Es wird am beſten erhalten, wenn man ſchwefelſaures Platinoxyd mit ſalpeterſaurem Baryt zerſetzt, die ſalpeterſaure Platinſolution hierauf filtrirt und mit ätz. Natron zerſetzt, wobei nur die Hälfte des Oxyds niedergeſchlagen werden darf, weil bei weiterm Zuſatz des Fällungsmittels ein baſiſches Salz gebildet wird. Ein ähnliches baſiſches Doppelſalz erhält man auch, wenn man das Platinchlorid durch ätz. Kali oder Natron zu zerſetzen verſucht.

Im friſch präcipitirten Zuſtande erſcheint das Platinoxyd als helles gelbbraunes voluminöſes Hydrat, welches beim Trocknen zuſammenſchrumpft und eine Roſtfarbe annimmt. In einer Retorte erhitzt, giebt es Waſſer von ſich und wird dunkelbraun, beinahe ſchwarz; bei einer höhern Temperatur wird es zerſetzt, indem es Sauerſtoff von ſich giebt. Mit Hydrochlorſäure bildet es Chlorid und Waſſer.

Zu den Sauerſtoffſäuren beſitzt es eine ſehr ſchwache Verwandtſchaft. Die Platinoxydſalze, wovon man bisher nur wenige kennen gelernt hat, haben rothbraune Farben und einen herben Geſchmack; in der Glühhitze werden ſie zerſetzt, indem ſich das Platin reducirt; auch durch Phosphor und durch die meiſten Metalle werden die auflöslichen Platinoxydſalze ſo zerſetzt, daß ſich metalliſches Platin ausſcheidet; durch Eiſenvitriol kann aber dieſe Reduction nicht bewirkt werden. Schwefelwaſſerſtoff fällt daraus ſchwarzes Schwefelplatin; Salmiak und Kaliumchlorid geben damit gelbe Niederſchläge, welche Doppelſalze ſind; überhaupt bildet das Platinoxyd mit den alkaliſchen Salzen gerne Doppelſalze; Zinnchlorür giebt damit einen rothbraunen Präcipitat; Kalium-Eiſenkyanid und Galläpfeltinctur bewirken keine Veränderung.

Schwefelſaures Platinoxyd erhält man, wenn Platinchlorid durch Schwefelwaſſerſtoff zerſetzt, und das dadurch erhaltene Schwefelplatin in rauchender Salpeterſäure aufgelöſt und die überſchüſſige Säure bei gelinder Wärme verdunſtet wird; oder wenn man Platinchlorid zur Trockne abdampft, dann wieder in wenig Waſſer auflöſt und mit einer hinreichenden Menge Schwefelſäure verſetzt, um das Chlor als Hydrochlorſäure fortzutreiben, worauf man das Salz wieder zur Trockne abdampft. Im trocknen Zuſtande iſt es faſt ſchwarz; es beſteht nach Berzelius aus 58,777 $\dot{P}t$ + 41,223 $\dddot{S}$. An der Luft iſt es zer-

fließlich; es wird übrigens nicht blos vom Waſſer, ſondern auch von wäſſeriger Posphorſäure, Salzſäure, Salpeterſäure vom Alkohol und Äther aufgelöſt. Von Salmiak wird das Platinoxydſulfat nach Edm. Davy nicht zerſetzt, wenn die Miſchung nicht zur Trockne abgedampft wird. Vermiſcht man es aber mit ätz. Ammoniak, und erhitzt es damit bis zum Kochen, ſo ſchlägt ſich ein baſiſches ſchwefelſaures Platinoxyd-Ammoniak als blaßbraunes geſchmackloſes in Waſſer unauflösliches Pulver nieder; welches beim Erhitzen ſchwach verpufft. — Ein baſiſches ſchwefelſaures Platinoxydkali erhält man auf gleiche Weiſe als dunkelbraunen Niederſchlag, welcher beim Trocknen ſchwarz wird, wenn man die wäßerige Solution des Platinoxydſulfats mit ätz. Kali vermiſcht und zum Sieden erhitzt. Die Sauerſtoffſäuren ſcheinen auf dieſen Niederſchlag wenig zu wirken; aber von der Salzſäure wird er leicht aufgelöſt; er beſteht nach Edm. Davy aus 78,32 Proc. Platinoxyd, 10,84 ſchwefelſ. Kali und 10,84 Waſſer. — Ein auf gleiche Weiſe dargeſtelltes ſchwefelſaures Platinoxyd-Natron beſteht nach E. Davy aus 84,16 Proc. $\dot{P}t$ + 7,11 $\dot{N}a\dddot{S}$ + 8,73 $\dot{H}$.

Salpeterſaures Platinoxyd, durch Auflöſung des Platinoxyds in Salpeterſäure, oder durch Zerſetzung des Platinſulfats, mittelſt ſalpeterſauren Baryt, oder auch durch Zerſetzung des Platinchlorids mittelſt Salpeter, wobei das Platinoxydnitrat in der Auflöſung bleibt, während ſich ein Doppelſalz abſetzt. Dampft man das ſalpeterſaure Platinoxyd zur Trockne ab, ſo bleibt beim Wiederauflöſen im Waſſer, ein baſiſches Nitrat zurück. — Setzt man zur wäſſerigen Auflöſung des ſalpeterſauren Platinoxyds ätz. Kali, ſo ſchlägt ſich zuerſt die Hälfte des Platinoxyds als Hydrat nieder; die andere Hälfte wird zuletzt als baſiſches Doppelſalz (ſalpeterſaures Platinoxydkali) mit hellerer Farbe niedergeſchlagen.

Oxalſaures Platinoxyd wird erhalten durch Auflöſung des Platinoxyd-Hydrats in Oxalſäure; es giebt gelbe Kryſtalle.

Zu den Alkalien und alkaliſchen Erden hat das Platinoxyd, welches überhaupt ſehr elektronegative Eigenſchaften beſitzt, mehr Affinität als zu den Säuren; daher wird es ſowohl von den ätzenden als auch kohlenſauren fixen Alkalien in bedeutender Menge aufgelöſt.

Ein Ammoniak-Platinat fällt als braunes luftbeſtändiges Pulver nieder, wenn das ſchwefelſaure Platinoxyd mit ätz. Ammoniak im Überſchuſſe verſetzt wird; es enthält 73,75 Proc. Platin, 8,75 Sauerſtoff, 9,00 Ammoniak und 8,50 Waſſer (Edm. Davy). Es bildet ſich auch bei der Zerſetzung des Platinſalmiaks durch ätz. Kali. Dieſes Ammoniak-Platinat verpufft beim Erhitzen bis zu 205° jedoch nicht ſo leicht und nicht ſo ſtark wie Knallſilber und Knallgold, daher nennt man es auch Knallplatin; durch Reibung und Stoß, auch durch den elektriſchen Funken kann es nicht zum Verpuffen gebracht werden. Durch wäſſeriges Chlor wird es in Salmiak und Platinchlorid verwandelt; von der Salzſäure wird es nicht merklich angegriffen, von der Schwefelſäure aber wird es mit dunkelbrauner Farbe und ruhig aufgelöſt.

Kaliplatinat bildet ſich beim Erhitzen des Platins mit Salpeter zum Theil als ein braunes in Waſſer unauflösliches Pulver und zum Theil als eine gelbbraune in Waſſer auflösliche Verbindung; man erhält ſie auch durch Auflöſung des Platinoxyds in Kalilauge. Säuren fällen aus dieſer Auflöſung Platinoxyd-Hydrat.

Natronplatinat wird auf gleiche Weiſe erhalten und verhält ſich eben ſo wie die Kaliverbindung.

Baryt-, Strontian- und Kalk-Platinat. Dieſe Verbindungen fallen als hellgelbe Pulver nieder,

wenn man ein Platinoxydſalz mit Baryt-, Strontian- und Kalkwaſſer im Überſchuſſe zerſetzt.

Zum Chlor beſitzt das Platin eine vorzüglichere Affinität als zum Sauerſtoffe; es verbindet ſich damit in zwei Verhältniſſen, und bildet

1) Platinchlorür (Protochlorür des Platins, ſalzſaures Platin-Oxydul).

	nach Berzelius		Vauquelin
1 Äq. Pt =	1233,260	73,3	68
1 „ Cl =	442,650	26,7	32
	1675,910	100,0	100

Es bildet ſich aus dem Platinchlorid, wenn man es in einer Porzellänſchale auf dem Sandbade unter öfterem Umrühren bis zum Schmelzpuncte des Zinns erhitzt, wobei die Hälfte des Chlors entweicht. Dieſes Platinchlorür erſcheint als ein grünlichgraues in Waſſer unauflösliches Pulver, welches von kochender Schwefelſäure oder Salpeterſäure nicht zerſetzt wird, in kochender Salzſäure aber zum Theil auflöslich iſt; ätzende Alkalien fällen aus dieſer Solution ſchwarzes Platinoxydul. In der Glühhitze zerſetzt ſich das Chlorür, indem das Chlor entweicht und das Platin reguliniſch zurückbleibt.

Wenn man die ſalzſaure Auflöſung des Platinchlorürs mit Salmiak vermiſcht und abdampft, ſo erhält man ein Salz in pupurrothen vierſeitigen Prismen, welche ſich am Lichte mit der Zeit bräunen und mit einer metalliſchen Lage überziehen; im Waſſer iſt dieſes Ammonium-Platinchlorür leicht löslich.

2) Platinchlorid (Deutochlorür des Platins, ſalzſaures Platinoxyd).

	nach E. Davy			Vauquelin
1 Äq. Pt =	1233,260	60	76	47
2 „ Cl =	885,300	40	24	53
	2118,560	100	100	100

Dieſes iſt die bekannteſte Verbindung des Platins, welche man als eine rothbraune in Waſſer Weingeiſt und Äther auflösliche Maſſe erhält, wenn Platin im Königswaſſer aufgelöſt und abgedampft wird; es iſt indeſſen ſchwierig den rechten Punkt der Abdampfung zu treffen, daß weder Chlorür erzeugt wird, noch Chlor im Überſchuſſe vorhanden bleibt. Die wäſſerige Auflöſung dieſes Salzes hat eine dunkle gelbbraune Farbe, ſie röthet das Lackmus, ſchmeckt ſehr herbe, färbt die Haut bräunlich ſchwarz, und wird von organiſchen Subſtanzen z. B. von Pflanzenſäuren leicht zerſetzt, ſo daß ſich Platin metalliſch ausſcheidet.

Das Platinchlorid verhält ſich wie eine ſehr kräftige Säure, daher bildet es mit den elektropoſitiven Körpern, mit den Alkalien und alkaliſchen Erden, und ganz vorzüglich mit den Chlor, Brom- und Jodverbindungen der Metalloide und elektropoſitiven Metalle, Salze, welche man gewöhnlich Doppelſalze nennt, die aber genau genommen, nach der Analogie der einfachen Sauerſtoffſalze gebildet ſind; wir wollen ſie Platinchloridſalze nennen, und hier davon folgende namhaft machen.

Ammonium-Platinchlorid (Platinſalmiak) wird als citronengelber Niederſchlag erhalten, wenn man die Auflöſung des Platinchlorids mit Salmiak vermiſcht; es iſt im Waſſer ſehr ſchwer auflöslich, fordert davon nach Fiſcher bei gewöhnlicher Temperatur 150 und in der Siedhitze 80 Theile, und kryſtalliſirt aus der wäſſerigen Solution in pomeranzengelben Octaedern; in Salzſäure iſt es unauflöslich; im ätzenden Ammoniak löſt es ſich in geringer Menge auf; Säuren und alkaliſche Salze ſchlagen aus dieſer ammoniakaliſchen Auflöſung ein graulich weißes Pulver nieder, welches im Waſſer kaum auflöslich iſt, auch vom Ammoniak nicht aufgelöſt wird; es iſt ein baſiſches Ammonium-Platinchlorid, welches beim Erhitzen

auſſer Salmiak auch Ammoniak von ſich giebt; in Salzſäure iſt es auflöslich. In der Hitze verliert dieſes Salz Waſſer, Chlor und Salmiak und im Rückſtande bleibt das Metall im ſehr fein zertheilten Zuſtande (Platinſchwamm).

Kalium-Platinchlorid fällt ebenfalls als citronengelbes Pulver nieder, wenn Platinchlorid mit Kaliumchlorid vermiſcht wird; auch andere Kaliſalze geben einen ähnlichen Niederſchlag. Dieſes Salz iſt in kaltem Waſſer ſehr wenig, etwas mehr in kochendem Waſſer auflöslich, es kryſtalliſirt aus der wäſſerigen Solution in Octaëdern; in Säuren iſt es unauflöslich; vom ätz. Kali wird es hingegen mit gelber Farbe aufgelöſt; es enthält nach Berzelius 31 Procent Kaliumchlorid, 40 Platin und 29 Chlor. In der Glühhitze verliert es einen Antheil Chlor, ſo daß es als baſiſches Kalium-Platin-Chlorür zurück zu bleiben ſcheint.

Natrium-Platinchlorid, durch Vermiſchung des Platinchlorids mit Kochſalz erzeugt, ein in gelben Priſmen oder Tafeln kryſtalliſirbares in Waſſer und Alkohol auflösliches Salz, welches 19,25 Proc. Kryſtallwaſſer enthält. Zugeſetztes Natron im Überſchuſſe wirkt nicht zerſetzend. Ammoniak und Kali hingegen bewirken gelbe Niederſchläge. Fügt man zu möglichſt geſättigtem Platinchlorid ſo viel Natron, daß die Flüſſigkeit noch nicht alkaliſch reagirt, ſo erhält man ein baſiſches Natron-Platinchlorid, welches beim Abdampfen der Auflöſung in luftbeſtändigen braungelben Blättchen kryſtalliſirt, und in Waſſer mit dunkelbrauner Farbe leicht auflöslich iſt.

Baryum-Platinchlorid, Strontium-Platinchlorid, und Calcium-Platinchlorid erhält man theils als baſiſche in Waſſer unauflösliche gelbe Salze, wenn man das Platinchlorid mit Baryt-, Strontian- und Kalkwaſſer miſcht; und theils als einfache in Waſſer auflösliche Salze, wenn man das Platinchlorid mit den Chlo-

riden des Bariums, Strontiums und Calciums vermiſcht *), oder wenn man die von den obigen baſiſchen Salzen abfiltrirten Flüſſigkeiten abdampft. Auch mit den elektropoſitiven Metallen und ihren Chloriden bildet das Platinchlorid gerne ſalzartige Verbindungen. Die Niederſchläge, welche man erhält, wenn Platinchlorid z. B. mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul, mit ſalpeterſaurem Silberoxyd u. ſ. w. vermiſcht wird, gehören ebenfalls hierher.

Mit Brom und Jod bildet das Platin wahrſcheinlich analoge Verbindungen wie mit Chlor, welche jedoch noch wenig unterſucht ſind; wir wiſſen nur ſoviel, daß dieſes Metall von den genannten beiden Salzbildern weniger leicht angegriffen wird wie vom Chlor.

Mit Fluor hat Berzelius das Platin dadurch in Verbindung gebracht, daß er das Platinchlorid mit Kaliumfluorid zerſetzte, die vom erzeugten Kalium-Platinchlorid abfiltrirte Flüſſigkeit abdampfte, dieſelbe im Alkohol auflöſte und die mit Waſſer vermiſchte alkoholiſche Solution neuerdings abdampfte. Er erhielt auf dieſe Weiſe eine gelbe nicht kryſtalliſirbare im Waſſer vollkommen lösliche Maſſe, welche mit Kalium-Natrium und Ammoniumfluorid auflösliche nicht kryſtalliſirbare gummiähnliche Salze bildete, die beim Wiederauflöſen in Waſſer in ein ſaures auflösliches und in ein baſiſches unauflösliches Salz zerfielen. Auch das Siliciumfluorid kann ſich mit dem Platin zu einem gelbbraunen Salze verbinden.

Mit Schwefel läßt ſich das Platin ſowohl auf trocknem als naſſem Wege verbinden. Erhitzt man Pla-

*) Mit Calciumchlorid bildet das Platinchlorid nach meinen Verſuchen ein ſchönes goldgelbes völlig luftbeſtändiges in Prismen kryſtalliſirtes Salz; das Baryumplatinchlorid erhielt ich mit ähnlichen Eigenſchaften, jedoch dunkler von Farbe.

tinſchwamm mit Schwefel gemengt in einer luftleer gemachten Porzellänröhre zum Rothglühen, ſo erhält man nach Edm. Davy ein graues Platinſulfür von 6,200 ſpec. Gewicht, und 84 Proc. Platin und 16 Schwefelgehalt, welches alſo ein Pt S iſt. Nach Vauquelin erhält man dieſes Sulfür als ſchwarzes Pulver am beſten dadurch, daß man Platinſalmiak mit doppelt ſo viel Schwefel in einem verſchloſſenen Tiegel zum Rothglühen erhitzt; dieſer Chemiker fand es aus 84,5 Proc. Platin und 15,5 Schwefel zuſammengeſetzt. Auf Papier gerieben nimmt es Metallglanz an; Luft und Waſſer wirken nicht zerſetzend darauf ein; auch von Mineralſäuren wird es kaum angegriffen.

Ein Platinſulfurid erhält man, wenn 3 Thle Platinſalmiak mit 2 Theilen Schwefel in einer mit Queckſilber geſperrten Glasröhre bis zum ſchwachen Rothglühen erhitzt werden; es erſcheint als dunkelſtahlgraues Pulver, welches ein ſpec. Gew. von ungefähr 3,500 hat, unſchmelzbar iſt, auf Papier gerieben Metallglanz annimmt und nach Edm. Davy aus 72 Proc. Platin und 28 Schwefel beſteht, mithin ein $Pt\,S^2$ iſt. Auf naſſem Wege erhält man dieſes Sulfurid als braunſchwarzen Niederſchlag, wenn Platinchlorid durch Schwefel-Ammonium zerlegt wird; Vauquelin fand darin 77 Proc. Platin und 23 Schwefel. Man muß es im luftleeren Raume trocknen, denn es beſitzt die merkwürdige Eigenſchaft, im feuchten Zuſtande ſich an der Luft zu oxydiren, und in ſchwefelſaures Platinoxyd zu verwandeln. Nach Döbereiner zieht es auch im getrockneten Zuſtande Sauerſtoff an, wenn man es einige Wochen der Luft ausſetzt; es entſteht ein oxydirtes Schwefelplatin, oder vielleicht ein Gemenge von Platinſulfür und Oxydul, welches alle brennbaren Gasarten verſchluckt, und dem Kohlenoxydgaſe die Hälfte ſeines Kohlenſtoffes entzieht, mithin es in Kohlenſäure ver-

wandelt. In Schwefelleberſolutionen iſt das Schwefelplatin wie mehrere andere elektronegative Schwefelmetalle auflöslich, daher darf man bei der Fällung deſſelben aus Platinchlorid nicht zu viel von dem Fällungsmittel anwenden. Verſucht man das Schwefelplatin mittelſt Schwefelwaſſerſtoffgas zu fällen, ſo erhält man zwar ebenfalls einen dunkelbraunen Niederſchlag, welcher aber nach Berzelius nicht bloß Schwefel, ſondern auch Chlor enthält, und beim Erhitzen ſtellenweiſe verpufft. Leitet man Schwefelwaſſerſtoffgas durch friſch präcipitirtes Schwefelplatin, ſo nimmt es eine hellbraune Farbe an, indem es ſich mit Schwefelwaſſerſtoff verbindet, welchen es aber an der Luft wieder verliert (Berzelius). Wird das Platinſulfurid in einem Deſtillir-Apparate erhitzt, ſo giebt es bei gelinder Glühhitze die Hälfte ſeines Schwefels ab und verwandelt ſich ſo in Platinſulfür..

Mit Selen verbindet ſich das Platin beim Erhitzen eben ſo leicht wie mit Schwefel zu einem grauen Platinſelenür.

Mit Phosphor verbindet es ſich am beſten, wenn man Platinſchwamm in einer luftleeren Glasröhre mit Phosphor erhitzt.

Dieſes Platinphosphür erſcheint als eine unvollkommen geſchmolzene zum Theil in kleinen Würfeln kryſtalliſirte bleigraue Maſſe, welche 82,5 Proc. Platin und 17,5 Phosphor enthält (Edm. Davy). Ein Platinphosphorid, welches aus 70 Proc. Platin und 30 Phosphor beſteht, erhält man nach Davy als eiſenſchwarzes kaum metalliſch glänzendes Pulver, wenn 3 Theile Platinſalmiak mit 2 Theilen Phosphor in einer mit Queckſilber geſperrten Retorte bis zum matten Rothglühen erhitzt werden. Wenn man ein Gemeng von Phosphorſäure und Kohle mit Platin in Berührung ſetzt, und zum ſtarken Glühen erhitzt, ſo erhält man ebenfalls ein Phosphorplatin

von ſilberweißer Farbe, welches ſpröde iſt, und leichter ſchmilzt als Silber.

Mit Boron verbindet ſich das Platin nach Collet Descotils, wenn es mit Borax und Kohle zuſammengeſchmolzen wird; das Borplatin iſt hart, ſpröde und etwas kryſtalliniſch; beim Auflöſen in Königswaſſer giebt es Borarſäure.

Kohlenſtoff ſcheint ſich in geringer Menge mit Platin verbinden zu können, wenn man das Metall mit Kohlenpulver gemengt ſchmilzt. Es wird dadurch ſpröde, hart, körnig und vermindert ſein ſpec. Gewicht bis auf 18,300 oder 17,700. Nach Berzelius rührt aber dieſe Veränderung nicht von dem Kohlenſtoffe, ſondern von der Kieſelerde her, welche bisweilen in der Kohle enthalten iſt; man muß zu dieſem Verſuche Kohle nehmen, welche frei von Kieſel iſt.

Eine Verbindung des Platins mit Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff erhält man nach Zeiſe, wenn man Platinchlorür mit 12 Theilen Alkohol in einer Retorte gelinde erhitzt, wobei ſich Salzäther bildet, der Alkohol ſauer wird, und die neue Platinverbindung als ſchwarzes Pulver niederfällt, welches ſich nach dem Trocknen auch ohne Luftzutritt mit ſchwachem Verpuffen und Verglimmen entzündet, wenn es erhitzt wird, wobei ſich Kohlenſäure, Sauerſtoff, Eſſigſäure und Waſſer entwickeln. Im Alkoholdampf wird dieſes Pulver glühend; Äther, Petroleum und Terpentinöl werden aber davon nicht entzündet.

Eine Verbindung mit Kohlenſtickſtoff als Platinkyanid iſt noch nicht für ſich dargeſtellt worden. Wenn man Platinchlorid mit einer Auflöſung von Kalium-Eiſenkyanid vermiſcht, abdampft, oder wenn man nach L. Gmelin Platinſchwamm mit gleichen Theilen Kalium-Eiſenkyanid vermengt und bis zum anfangenden Glühen erhitzt,

ſo ſcheidet ſich ein Theil des Eiſens aus der Verbindung, und es bildet ſich ein gelbes in Waſſer auflösliches kryſtalliſirbares Salz, welches nebſt Kalium Platin und Kyan auch Eiſen zu enthalten ſcheint, und mit verſchiedenen Metallauflöſungen Niederſchläge giebt.

Kalium-Schwefelkyanid (ſchwefelblauſaures Kali) erzeugt mit Platinchlorid einen hellgelben flockigen Niederſchlag, welcher ein Platinſchwefelkyanid iſt, und ſowohl von Säuren als auch von den ſogenannten ſalzſauren Alkalien aufgelöſt, vom Alkohol aber aus dieſen Auflöſungen wieder präcipitirt wird (Grotthuß).

Silicium im Platintiegel geglüht verbindet ſich zwar nicht mit dieſem Metalle, allein wenn man das Silicium durch Kalium in Berührung mit Platin reducirt, ſo wird das Metall ſtark angegriffen, indem ſich wahrſcheinlich eine Verbindung deſſelben mit Kalium und Silicium erzeugt.

Zum Waſſerſtoffe beſitzt das Platin eine ſehr merkwürdige Affinität, welche aber wegen der großen Verſchiedenheit an Dichtigkeit und Agregatzuſtand dieſer beiden Elemente nicht leicht zur Befriedigung kommen kann. Es iſt nämlich bekannt (Bd. I. S. 204 u. 205), daß der Platinſchwamm, oder höchſt feine Platindraht die Eigenſchaft beſitzt, den Waſſerſtoff, es mag derſelbe als freies Hydrogengas, als Kohlenwaſſerſtoff, als Alkohol, Äther, ätheriſches Öl, Kampfer u. d. gl. damit in Berührung kommen, zwingt ſich ſchnell mit Sauerſtoff zu verbinden, und Waſſer und Eſſigſäure zu erzeugen. Dieſe Erſcheinung ſcheint davon herzurühren, daß das Platin als ſehr elektronegativer Körper zu dem höchſtpoſitivelektriſchen Waſſerſtoffe eine ſehr ſtarke Verwandtſchaft beſitzt, und ihm eine Neigung nach Verdichtung und Wärmeſtoff-Entbindung mittheilt, ſo daß, wenn zugleich ein anderes höchſt elektronegatives

Element wie der Sauerſtoff mit ins Spiel kömmt, wenigſtens eine Verbindung des Waſſerſtoffes und Kohlenwaſſerſtoffes mit demſelben veranlaßt wird. Wenn man das Platin aus dem mit Hydrochlor angeſäuerten mit vielem Waſſer verdünnten Platinchlorid mittelſt Zink als höchſt feines Pulver niederſchlägt, ſo beſitzt es in dieſem Zuſtande nach dem Trocknen die Eigenſchaft, nicht blos Knallgas zum Verbrennen zu zwingen, und mit Alkohol befeuchtet an der Luft oder im Sauerſtoffgaſe unter ſtarker Erhitzung Eſſigſäure- und Äther-Bildung zu veranlaſſen, ſondern auch im Waſſerſtoffgas Wärme frei zu machen, und ſich mit etwas Waſſerſtoff zu verbinden (Döbereiner). Bei einer ſtarken Compreſſion und Verdichtung des Waſſerſtoffgaſes würde ohne Zweifel die Wirkung noch auffallender ſeyn, und eine noch unbekannte Verbindung deſſelben zur Folge haben. Wenn man Platinchlorid zu wiederholten Malen mit abſolutem Alkohol in gelinder Wärme behandelt, ſo bildet ſich eine braune Maſſe, welche ſich in höherer Temperatur leicht verkohlt, in Weingeiſt aber aufgelöſt eine Flüſſigkeit bildet, welche als dünne Schicht auf Glas gebracht und darauf bis zum Glühen erhitzt, ein ſpiegelndes Platinhäutchen auf demſelben zurückläßt, welches ſo feſt adhärirt, daß es ſich nicht leicht abreiben läßt. Läßt man aber Hydrochlorſäure darauf wirken, ſo löſt ſich alles Platin faſt augenblicklich in Form metall. Schaumblättchen ab (Döbereiner); wahrſcheinlich weil in dieſem Falle die Affinität des Platins zum Waſſerſtoff und zum Chlor zugleich in Wirkſamkeit tritt.

Mit den Metalloiden, wenigſtens mit Kalium und Natrium verbindet ſich das Platin ſehr leicht und unter Entglühen zu einer metalliſch glänzenden ſpröden Legirung, welche an der Luft erhitzt zu einem gelben Pulver verbrennt, ſo wie auch durch Waſſer zerſetzt wird (Davy).

Mit den meiſten Metallen, nämlich mit Wo, Mo, As, Sb, Fe, Bi, Zn, Kd, Sn, Pb bildet das Platin nur ſpröde und unanſehnliche Verbindungen. Einige derſelben, vorzüglich die mit Bi, Zn, Pb ſind ziemlich leicht ſchmelzbar. — Mit Kupfer zu gleichen Theilen in der Weißglühhitze zuſammengeſchmolzen, bildet das Platin ein blaßgelbes an Farbe und ſpec. Gew. goldähnliches dehnbares Metall (Clarke). 7 Thle Platin, 16 Kupfer und 1 Zink geben eine goldfarbige höchſt dehnbare luftbeſtändige und ſelbſt durch Salpeterſäure nicht angreifbare Legirung (Cooper). — Nickel mit Platin zu gleichen Theilen zuſammengeſchmolzen giebt eine gelblich-weiße, völlig dehnbare ſehr politurfähige magnetiſche Verbindung, welche wie Kupfer ſchmelzbar iſt (Lampadius). — Silber verliert durch einen geringen Platingehalt an Weiße und Dehnbarkeit. Schmilzt man eine größere Menge Platin mit Silber zuſammen, ſo ſetzt ſich beim ruhigen Schmelzen eine ſehr platinreiche Legirung im untern Theile des Tiegels ab. Durch erhitzte concentrirte Schwefelſäure läßt ſich daraus das Silber ausziehen. Salpeterſäure löſt nebſt Silber auch etwas Platin auf (D'Arcet). — Gold verliert durch Legirung mit Platin an Dehnbarkeit und an Schönheit der Farbe. — Queckſilber wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das zuſammenhängende geſchmiedete Platin; allein erhitzt man es damit bis zum Sieden, ſo vereinigen ſich beide Metalle zu einem Amalgam. Platinſchwamm wird ſchon in der Kälte amalgamirt. Bei vorherrſchendem Queckſilber iſt das Amalgam weich; bei vorherrſchendem Platin aber iſt es feſt. In ſtarker Rothglühhitze läßt ſich alles Queckſilber forttreiben, und das Platin bleibt im feinzertheilten blaſigen Zuſtande zurück.

§. 297.

Palladium ($Pd = 665840$).

Geſchichte und Vorkommen. Die nach der Fällung des Platins (aus der Auflöſung in Königswaſſer mittelſt Salmiak) abfiltrirte Flüſſigkeit unterſuchte Wollaſton in den Jahren 1803 und 1804 mit großer Genauigkeit, und er entdeckte darin zwei neue Metalle, wovon er das eine nach dem Planeten Pallas Palladium, und das andere wegen der roſenrothen Farbe ſeiner ſauren Auflöſung Rhodium (nämlich von ῥόδον Roſe) nannte. In der neueſten Zeit hat Berzelius dieſe und die übrigen im Platinerze vorkommenden neuen und ſeltenen Metalle mit der größten Genauigkeit unterſucht. Übrigens wurde das Palladium nicht bloß im Platinerze aus Columbien und Sibirien, ſondern auch mit Rhodium und Silber verbunden, in einem Mexikaniſchen Erze, mit Gold verbunden in Braſilien, und kürzlich auch mit Selen, Silber und Blei verbunden in Teutſchland (Anhalt-Bernburg) gefunden.

Darſtellung. Wenn man nach Wollaſton zu der mit Königswaſſer bereiteten Auflöſung, welche keine freie Säure enthalten darf, Queckſilberkyanid miſcht, ſo ſchlägt ſich Palladiumkyanid als blaßgelblich weißes Pulver nieder, welches, nachdem es ausgewaſchen iſt, durchs Ausglühen reines Palladium hinterläßt. Eine andere weniger bequeme Methode zur Darſtellung des Palladiums iſt die, daß man nach der Fällung des Platinſalmiaks die davon abfiltrirte Flüſſigkeit mit Zink in Berührung ſetzt, wodurch ſich ein ſchwarzes Metallpulver niederſchlägt, welches hauptſächlich aus Palladium und Rhodium beſteht. Wird dieſes Pulver nach Cloud mit 4 Theilen Silber zuſammengeſchmolzen, die Legirung dann mit Blei cupellirt, um die etwa noch vorhandenen unedlen Metalle abzuſcheiden, das rückſtändige Metall ſodann in dünne Bleche ausge-

walzt und mit Salpeterſäure gekocht, ſo löſt ſich mit dem Silber auch das Palladium auf, und das Rhodium bleibt zurück. Durch Hydrochlorſäure wird das Silber aus der Auflöſung gefällt, die Palladiumſolution von dem Silberchlorid abfiltrirt, abgedampft oder ſonſt auf eine Weiſe von der überſchüſſigen Säure befreyt, und auf die bereits angegebene Weiſe mittelſt Queckſilberkyanid zerſetzt.

Aus dem Platinerze erhält man gewöhnlich nicht mehr als 1/2 höchſtens 1 1/2 Proc. Palladium. Um es als zuſammenhängendes ſchmiedbares Metall darzuſtellen, ſoll man es nach Wollaſton mit Schwefel zuſammenſchmelzen, das Schwefelmetall, nachdem es durch Cupellation in einem offenen Tiegel mittelſt Borax und etwas Salpeter gereiniget iſt, bei ſchwacher Rothglühhitze röſten, und, nachdem es die Conſiſtenz eines Teiges erlangt hat, in einen flachen Kuchen zuſammendrücken und durch abwechſelndes Röſten und gelindes Hämmern ſo lange bearbeiten, bis aller Schwefel fortgetrieben iſt. Unter der Walze läßt ſich das Metall zuletzt zu Blech ausſtrecken.

Eigenſchaften. Das Palladium iſt an Farbe, Glanz, Geſchmeidigkeit, Härte, Schwerſchmelzbarkeit und Beſtändigkeit dem Platin ſehr ähnlich, auch bildet es dieſem iſomorphe Verbindungen, indeſſen beſitzt es nur ein ſpec. Gewicht von 10,972 bis 11,811; auch hat es eine größere Affinität zum Sauerſtoff, indem es ſchon beim Erhitzen blau anläuft und, obgleich es in den Verbindungen mit Platin und Rhodium nur vom Königswaſſer aufgelöſt wird, im reinen pulverigen Zuſtande von der kochenden Salpeterſäure oxydirt und aufgelöſt wird. Selbſt kochende conc. Schwefelſäure und Salzſäure löſen eine geringe Menge von dieſem Metalle auf und färben ſich damit roth. Auch iſt das Palladium etwas weniger elektronegativ als das Platin, wenigſtens oxydirt es ſich bei Behandlung mit glühendem Kali oder Salpeter weniger leicht als dieſes. Ganz beſonders

ausgezeichnet iſt, daß ſich bei gleichem Gewichte des Metalls ſtets eine bedeutend größere Quantität Sauerſtoff, Chlor, Schwefel ꝛc. mit dem Palladium als mit dem Platin verbindet d. h. daß das Äquivalentengewicht des erſtern bedeutend geringer als bei dem letztern iſt. Auch macht ſich das Palladium durch ſeine Affinität zum Kyan leicht kenntlich, indem es aus ſeinen Auflöſungen durch Queckſilberkyanid, ſo wie auch durch Hydrokyanſäure als blaßgelbes Pulver niedergeſchlagen wird.

Mit Sauerſtoff verbindet es ſich wie das Platin in zwei Verhältniſſen.

1.) Das Palladiumoxydul läßt ſich darſtellen, wenn man das Nitrat deſſelben abdampft und beinahe bis zum Glühen erhitzt; es iſt ſchwarz, metalliſch glänzend wie Braunſtein und enthält 86,94 Proc. Metall und 13,06 Sauerſtoff (Berzelius). Es bildet mit Salpeterſäure eine braunrothe Auflöſung. Ein ſchwefelſaures Palladiumoxydul erhält man durch Zerſetzung des Nitrats mittelſt Schwefelſäure; es iſt ebenfalls braunroth, und in Waſſer leicht löslich. Von neutralen phosphorſauren, arſenikſauren, oxalſauren, weinſteinſauren und citronenſauren Alkalien wird das neutrale ſalpeterſaure Palladiumoxydul mit hellgelber Farbe gefällt. Alle dieſe Niederſchläge ſind in Ammoniak auflöslich.

2.) Das Palladiumoxyd erhält man durch Zerſetzung des Chlorids mittelſt eines Alkali als ein dunkelgelbbraunes Hydrat, welches ſchwer von allem Fällungsmittel zu trennen iſt. Dieſes Oxyd enthält nach Berzelius 76,92 Proc. Metall und 23,08 Sauerſtoff. Beim Erhitzen wird es ſchwarz indem es Sauerſtoff verliert, und in Oxydul übergeht. Das Palladiumoxyd löſt ſich ſelbſt als Hydrat nur langſam in Säuren auf, die Auflöſungen haben eine im verdünnten Zuſtande gelbe Farbe. Vom Ammoniak wird es nach Fiſcher mit blauer Farbe aufgelöſt.

Mit Chlor verbindet ſich das Palladium ebenfalls in zwei Verhältniſſen. Das Chlorür und das Chlorid laſſen ſich auf dieſelbe Weiſe darſtellen wie die analogen Platinverbindungen.

1.) Das Palladiumchlorür bildet mit den Chloriden der Metalloide und elektropoſitiven Metalle goldgelbe oder grünbraune in Waſſer und in Alkohol auflösliche kryſtalliſirbare Salze. Wird die alkoholiſche Auflöſung der Deſtillation unterworfen, ſo reducirt ſich der größte Theil des Metalls, wahrſcheinlich in Verbindung mit etwas Kohlenſtoff und Waſſerſtoff; auch wird es durch ſchweflichte Säure in der Siedhitze reducirt. Tröpfelt man in die Auflöſung des Palladiumchlorürs Ammoniak oder Kali, ſo entſteht ein Niederſchlag, der ſich bald wieder mit gelber Farbe auflöſt; nach einiger Zeit wird aber die Flüſſigkeit farblos, indem ſich ein baſiſches Salz bildet.

2.) Das Palladiumchlorid bleibt nach dem Abdampfen der Auflöſung des Metalls in Königswaſſer als eine dunkelrothe undeutlich kryſtalliniſche Maſſe von herbem Geſchmacke zurück. Mit den Chloriden der baſiſchen Metalloide und Metalle bildet es kryſtalliſirbare Salze, welche ſich von den analogen Platinchloridſalzen durch dunklere ins Rothe gehende Farben und durch größere Auflöslichkeit in Waſſer leicht unterſcheiden laſſen. Das Kalium-Palladiumchlorid ($KlCl^2 + PdCl^4$) ſchießt aus ſeiner Auflöſung in Königswaſſer in kleinen zinnoberrothen oder braunrothen Octaedern an, welche ſich in der Hitze unter Chlorentwicklung in Chlorür verwandeln. Durch Behandlung mit kochendem Waſſer bildet ſich Hydrochlorſäure und es fällt Palladiumoxyd mit dunkelrothbrauner Farbe nieder. Durch Zink und andere elektropoſitive Metalle, ſo wie auch durch Eiſenvitriol wird das Palladium aus ſeiner Auflöſung in Königswaſſer reguliniſch niedergeſchlagen. Zinnchlorür

giebt einen ſchwarzen oder gelbbraunen, Kalium-Eiſenkyanid gleichfalls einen gelbbraunen Präcipitat.

Zum Jod beſitzt das Palladium eine ſtärkere Verwandtſchaft als das Platin, denn wenn man auf Palladiumblech eine weingeiſtige Jodauflöſung eintrocknen läßt, ſo ſchwärzt ſich das Metall, was beim Platin nicht der Fall iſt. (Berzelius).

Mit Schwefel, Selen und Phosphor bildet das Palladium ähnliche Verbindungen wie das Platin.

Zum Kohlenſtoffe beſitzt das Palladium eine ganz auffallende Verwandtſchaft, denn ſchon die Weingeiſtflamme iſt fähig Kohlenſtoff an dieſes Metall abzugeben; und wenn man es in einem Kohlentiegel ſchmilzt, ſo wird es nach Breant ſo ſpröde, daß es in der Glühhitze unter dem Hammer unter Entwicklung eines weißen Rauches zerſtäubt.

Auf den Waſſerſtoff wirkt das Palladium auf eine ähnliche Weiſe jedoch ſchwächer wie das Platin, denn wenn man es als feines ſchwammiges Pulver in Knallgas bringt, oder in der atmoſphäriſchen Luft auf Waſſerſtoffgas wirken läßt, ſo erfolgt die Verbrennung des letztern ſpäter und das Erglühen des Metalls iſt nicht ſo lebhaft wie beim Platin.

Die Verbindungen mit verſchiedenen Metallen, ſoweit ſie bisher dargeſtellt worden ſind, ſcheinen mit jenen des Platins ziemlich übereinzuſtimmen.

§. 298.

Rhodium. (Rh = 651,400).

Geſchichte und Vorkommen. Dieſes von Wollaſton im Jahre 1804 in dem in Königswaſſer auflöslichen Theile des Amerikaniſchen Platinerzes entdeckte und nach der rothen Farbe ſeiner Auflöſung benannte Metall, wurde im Jahre

1828 von **Berzelius** auch aus dem Sibiriſchen Platinerze dargeſtellt und ſehr genau unterſucht.

Darſtellung. Wenn man nach der Fällung des Platins mittelſt Salmiak und des Palladiums mittelſt Queckſilber-kyanid aus der Auflöſung des Platinerzes in Königswaſſer die von den Niederſchlägen abfiltrirte Flüſſigkeit mit Zink in Berührung ſetzt, ſo ſchlägt ſich das Rhodium als ſchwarzes Metallpulver nieder. Befindet ſich noch Palladium dabei, ſo iſt es im Königswaſſer auflöslich, verſetzt man die Solution mit Kochſalz, und dampft ſie zur Trockne ab, ſo bleibt, wenn man die Salzmaſſe mit Alkohol behandelt, das Rhodiumchlorid als dunkelrothes Pulver zurück, während das Palladium als Natriumchloridſalz vom Weingeiſte aufgelöſt wird. Das Rhodiumchlorid kann man noch einmal im Waſſer auflöſen und durchs Abdampfen und Kryſtalliſiren reinigen. Mittelſt Zink läßt ſich das Metall aus ſeiner Auflöſung als graues Pulver niederſchlagen, oder man kann es durch heftiges Glühen des Chlorids für ſich darſtellen. Es beträgt im Platinerze 1/2 bis 4 Procent.

Eigenſchaften. Das Rhodium konnte bisher nur als graulich weißes metalliſch glänzendes Pulver dargeſtellt werden; in der Weißglühhitze der Schmelzöfen iſt es unſchmelzbar; mit Borax geglüht ſintert es zuſammen und wird ſilberweiß. Eine ſehr kleine Probe davon läßt ſich aber nach **Clarke** und **Cloud** in der Flamme des Knallgasgebläſes zu einem weißen Korn zuſammenſchmelzen. Das ſpec. Gewicht dieſes Metalls iſt 11,000 bis 11,200 (**Cloud**) alſo von dem des Palladiums und Bleis wenig verſchieden.

Zum **Sauerſtoff** hat das Rhodium eine größere Verwandtſchaft, als das Platin und Palladium, denn als Metallpulver oxydirt es ſich ſchon in ſchwacher Glühhitze an der Luft und wird dadurch braun; auch oxydirt es ſich beim Glühen mit Salpeter. Am beſten kann man es aber mit Sauerſtoff in Verbindung bringen, wenn man das mit Kalium-

chlorid geſättigte Rhodiumchlorid mit kohlenſaurem Natron behandelt. In ſtarker Glühhitze läßt es indeſſen ſeinen Sauerſtoff leicht wieder fahren.

Berzelius unterſcheidet folgende zwei Oxydationsſtufen des Rhodiums:

1.) **Rhodiumoxydul** ($\dot{R}h$) durch gelindes Glühen des Metallpulvers an der Luft, oder durch Zerſetzung des Chlorürs. Es iſt ſchwarz und wird durch den Strich nicht metalliſch glänzend; es hat wenig Affinität zu den Säuren und ſcheint nur dunkle in Waſſer unauflösliche Salze bilden zu können.

2.) **Rhodiumoxyd** ($\ddot{R}h$) erhält man nach **Berzelius** durchs Glühen des Metalls mit Salpeter, wobei ſich ein braunes $\dot{K}l\ddot{R}h$ bildet; oder durch Zerſetzung des Kalium-Rhodiumchlorids mit kohlenſaurem Natron, wobei ſich röthlichbraune Flocken ausſcheiden, welche aber wahrſcheinlich Natron enthalten, denn das Rhodiumoxyd verhält ſich wie eine Säure, welche ſich mit Salzbaſen zu ſättigen ſtrebt, und bei Mangel einer andern ſtärkeren Baſis mit dem Rhodiumoxydul ſelbſt ſich verbindet. **Berzelius** unterſcheidet ein $\underline{\ddot{R}h} + 3\dot{R}h$ und ein $\underline{\ddot{R}h} + 2\dot{R}h$. Im waſſerfreien Zuſtande iſt das Rhodiumoxyd in Säuren unauflöslich, allein in friſch präcipitirten Zuſtande, nämlich als Hydrat bildet es mit Säuren gelbe Auflöſungen, welche einen zuſammenziehenden Geſchmack beſitzen und nicht kriſtallyſirbar zu ſeyn ſcheinen.

Wenn man, wie **Berzelius** gefunden hat, Rhodium mit ſaurem ſchwefelſauren Kali in einem bedeckten Platintiegel zuſammenſchmilzt, ſo bildet ſich unter Entwicklung von ſchwefelichter Säure ein in Waſſer auflösliches Rhodiumoxydſalz, woraus das Rhodium weder durch Kali, noch durch Schwefelwaſſerſtoff völlig niedergeſchlagen werden kann. Dieſe Eigenſchaft des Rhodiums iſt deßhalb merkwürdig, weil man daran ein gutes Mittel hat dieſes Metall vom Platin,

Iridium und Osmium abzuſcheiden. Befindet ſich aber Palladium dabei, ſo wird dieſes nebſt dem Rhodium durch glühende Behandlung mit ſaurem ſchwefelſauren Kali auflöslich gemacht.

Mit Chlor verbindet ſich das Rhodium gleichfalls in zwei Verhältniſſen. Berzelius unterſcheidet nämlich:

1.) Rhodiumchlorür ($RhCl^2$), welches man durch Auflöſung des Oxydoxyduls in Salzſäure erhält; es iſt umbrabraun, in Waſſer unauflöslich, von Hydrochlorſäure wird es in geringer Menge aufgelöſt, indem dieſe damit eine ſchwache Roſenfarbe annimmt.

2.) Rhodiumchlorid ($RhCl^3$) erhält man durch Auflöſung des Oxyds in Hydrochlorſäure als eine roſenrothe Flüſſigkeit. Zur Trockne abgedampft und erhitzt, hält es ſich lange unverändert, und in Waſſer wie im Alkohol auflöslich, allein bei ſtärkerm Erhitzen entwickelt ſich (durch Waſſerzerſetzung) Sauerſtoffgas und Hydrochlorſäure, und im Rückſtande bleibt Rhodiumchlorür, welches ſich erſt in der Glühhitze zerſetzt.

Obgleich das Rhodium in der Verbindung, wie es im Platinerze vorkömmt, vom Königswaſſer aufgelöſt wird, ſo iſt es doch im reinen Zuſtande darin beinahe unauflöslich. Wenn man aber das feingeriebene Metall entweder mit Kaliumchlorid oder Natriumchlorid innig zuſammenreibt, ſo löſt es ſich im erhitzten Chlor zu einem rothen im Waſſer auflöslichen Kalium oder Natrium-Rhodiumchlorid auf, welches durch Alkohol gefällt wird. Das Kalium-Rhodiumchlorid beſteht aus $KlCl^2 + RhCl^3$; und das Natriumſalz aus $3\,NaCl^2 + 2\,RhCl^3$. Berzelius erhitzte Rhodium als feines Pulver in einer Glaskugel und ließ Chlorgas darauf einwirken; es bildete ſich dabei Rhodiumchlorür ($RhCl^2$) als blaßrothes, in Waſſer unauflösliches Pulver, und Rhodiumchlorid ($RhCl^3$) als dunkelrother in Waſſer auflöslicher Sublimat. Beim Behandeln des Chlorürs mit

kochender Kalilauge bildete ſich Kaliumchlorid, und Rhodiumoxydoxydul ($\underline{\ddot{R}h} + 2\dot{R}h$) als eine gelatinöſe Maſſe. Ein Überſchuß von Kalilauge löſte dieſes Oxyd zu einer gelben Flüſſigkeit auf; von Säuren wurde die Solution nicht getrübt.

Mit **Schwefel** bildet das Rhodium durchs Zuſammenglühen des Metalls oder des Ammonium-Rhodiumchlorids eine bläulichgraue Verbindung, welche ſehr ſchwer ſchmelzbar iſt, 79,36 Proc. Metall und 20,64 Schwefel enthält, und beim Glühen an der Luft ihren Schwefelgehalt verliert, indem ſie das Metall zurückläßt (Vauquelin). Wenn man die Auflöſung des Kalium-Rhodiumchlorids mit Schwefelammoniak vermiſcht, ſo erfolgt anfangs keine Veränderung, aber beim Erwärmen ſetzt ſich ein braunes Pulver ab, welches Rhodiumſulphurid iſt, beim Trocknen wird es ſchwarz und zugleich ſauer indem ſich Schwefel oxydirt.

Mit **Metallen** läßt ſich das Rhodium zuſammenſchmelzen; nur mit Queckſilber konnte es bisher nicht in Verbindung gebracht werden.

§. 299.

Iridium. (Ir = 1233,260).

Geſchichte und Vorkommen. **Tennant** machte im Jahre 1804 den im Königswaſſer unauflöslichen Antheil des Platinerzes zum Gegenſtande ſeiner Unterſuchungen, und er entdeckte darin zwei neue Metalle, nämlich das **Osmium** (§. 373. §. 249.) und **Iridium**; beide bilden zuſammen eine natürliche Verbindung, welche als ſchwarze Körner von blättrigem Gefüge, beträchtlicher Härte und ohne Dehnbarkeit den Platinkörnern beigemengt vorkommen; das Iridium findet ſich aber auch außer Verbindung mit Osmium in Platinerze, und dann wird es vom Königswaſſer etwas aufgelöſt. Der Name **Iridium** wurde dieſem Metalle we-

gen des auffallenden Farbenwechſels welcher bei der Oxydation und Auflöſung deſſelben beobachtet wurde, beigelegt. Die vorzüglichſten Eigenſchaften deſſelben wurden zuerſt durch Vauquelin ausgemittelt; nach der Entdeckung des Platinerzes am Ural hat auch Berzelius im Jahre 1828 ſehr genaue Verſuche mit dieſem Metalle angeſtellt.

Darſtellung. Das von Berzelius eingeſchlagene Verfahren, um das Iridium rein darzuſtellen, iſt folgendes: Die von der Auflöſung des Pt, Pd und Rh in Königswaſſer rückſtändigen Metallkörner werden im Stahlmörſer zu feinem Pulver zerſtoßen, welches man zuerſt in Salzſäure kocht um es eiſenfrei zu erhalten. Das hierauf wieder getrocknete Pulver wird mit gleichem Gewichte Salpeter in einer porzellänernen Retorte mit tubulirter Vorlage langſam bis zum Weißglühen erhitzt, bis ſich kein Gas mehr entwickelt, wobei ſich die beiden ſehr elektronegativen Metalle oxydiren und mit dem Kali des Salpeters verbinden. Dieſe Verbindung wird mit kaltem Waſſer aufgelöſt *), und mit Königswaſſer mit überſchüßiger Salpeterſäure in einer verſchloßenen Flaſche vermiſcht. Nach einiger Zeit trennt man die klare Auflöſung von dem Rückſtande, und unterwirft ſie der Deſtillation, um das Osmiumoxyd abzuſondern.

*) Löſt man die geglühte Maſſe mit einer möglichſt geringen Menge Waſſers, und bringt man die erkaltete Solution in eine Retorte mit ſo viel (mit ihrem gleichen Gewichte Waſſer) verdünnter Schwefelſäure zuſammen, als zur Sättigung des Kali von Salpeter hinreicht, ſo erhält man bei einer möglichſt raſchen Deſtillation Osmiumoxyddampf, welcher ſich in der Vorlage zu einer weißen Kruſte condenſirt, die daſelbſt geſchmolzen unter der wäſſerigen Löſung am Boden der Vorlage in Tropfen zuſammenfließt. Nach dem gänzlichen Erkalten des Recipienten wird das Osmiumoxyd ſtarr und kryſtalliniſch. Durch dieſes Verfahren hat Wollaſton eine für ſeine Verſuche hinreichende Quantität dieſes äußerſt ſeltenen und koſtbaren Oxyds geſammelt.

Der ſalzige Rückſtand wird wieder mit Königswaſſer vermiſcht und neuerdings deſtillirt bis alles Osmium entfernt iſt. In der Retorte bleibt das Iridiumſalz, welches aufgelöſt mit Kaliumchlorid verſetzt, eingekocht und mit kohlenſaurem Natron geglüht wird, um das Iridiumoxyd auszuſcheiden. Bei der Behandlung der Maſſe mit Waſſer bleibt das Iridiumoxyd zurück. Es iſt ſehr ſchwierig vom Osmium vollſtändig zu trennen. Um das Iridium im metalliſchen Zuſtande darzuſtellen, iſt es am beſten, man reducirt es mittelſt Waſſerſtoffgas bei gelinder Hitze. Man erhält davon aus dem Platinerze 1/4 bis 4 Procent.

Eigenſchaften. Auf dieſe Weiſe dargeſtellt, erhält man das Iridium als graues metalliſch glänzendes Pulver, welches in der gewöhnlichen Weißglühhitze unſchmelzbar, im Königswaſſer, in Schwefelſäure und im ſauren, ſchwefelſauren Kali unauflöslich iſt, und ein ſpec. Gewicht von 18,680 haben ſoll.

Ungeachtet ſeiner Unauflöslichkeit in Säuren hat es doch beſonders unter Mitwirkung alkaliſcher Subſtanzen eine ziemliche Affinität zum Sauerſtoff, ſo daß es ſich von ſelbſt oxydirt, wenn es im feinzertheilten Zuſtande beim Zutritt der Luft geglüht wird. In einem compacter gewordenen Zuſtande oxydirt es ſich weniger leicht. Kömmt es in der Glühhitze mit Kali oder Natron in Berührung, ſo verbindet es ſich mit Sauerſtoff und mit dem Alkali zugleich zu einem gelben Salze, welches man iridiumſaures Kali nennen könnte, und welches man auch erhält, wenn dieſes Metall in der Rothglühhitze mit Salpeter geſchmolzen wird. Es behält den Sauerſtoff in der Rothglühhitze ziemlich feſt an ſich, bei ſtärkerer Glühhitze reducirt es ſich aber wie das Nickel, ohne daß man außer der Hitze ein Desoxydationsmittel anzuwenden nöthig hat. Berzelius unterſcheidet folgende vier Oxydationsſtufen wovon jede mit Säuren verbindbar iſt:

1.) *Iridiumoxydul* ($\dot{Ir}$), dieß iſt ein ſchweres ſchwarzes Pulver; wird von Säuren wenig angegriffen, und bildet damit grüne Auflöſungen.

2.) *Iridiumſesquioxydul* ($\ddot{Ir}$), auf trocknem Wege durchs Glühen des Metalls erzeugt, ein ſchwarzblaues Pulver, auf naßem Wege als Hydrat dargeſtellt dunkelbraun, mit Säuren ſchmutzig purpurrothe Auflöſungen bildend.

3.) *Iridiumoxyd* ($\ddot{Ir}$) iſt nur auf naßem Wege in Verbindung mit Kali oder Natron darſtellbar, nämlich aus dem Iridiumchlorid und verhält ſich zu Salzbaſen wie eine Säure.

4.) *Iridiumſesquioxyd* ($\dddot{Ir}$) aus dem roſenrothen Kalium-Iridiumſesquichlorid mittelſt Kali als braungelbes oder grünliches Hydrat mit Kali verbunden.

Nach *Tennant* und *Vauquelin* exiſtirt auch ein *blaues Oxyd*, welches ſich in Säuren und Alkalien mit blauer Farbe auflöſt, es ſcheint aber aus dem Oxydul und Sesquioxydul zuſammengeſetzt zu ſeyn.

Mit *Chlor* bildet das Iridium vier analoge Verbindungsſtufen, woraus durch Zerlegung mittelſt Alkali die entſprechenden Oxydationsſtufen dargeſtellt werden können; bei Überſchuß an Alkali löſt ſich das gebildete Iridiumoxyd wieder auf; auch findet man gewöhnlich einen Theil des Fällungsmittels mit dem Niederſchlage feſt verbunden. Die Chlorverbindungen ſind nach *Berzelius*:

1.) *Iridiumchlorür* ($IrCl^2$) bildet ſich als ſchmutzig grünes Pulver, wenn man das metalliſche Iridium als feines Pulver einem Strom Chlorgas ausſetzt. Mit Kaliumchlorid giebt es ein grünliches ſtrahlig kryſtalliſirtes Salz; eben ſo mit Salmiak.

2.) *Iridiumſesquichlorür* ($IrCl^3$) wird erhalten, wenn man das mit Kali und Salpeter geglühte Iridium mit Waſſer auslaugt, und mit Hydrochlorſäure behan-

delt, worin es ſich größtentheils mit ſchwarzer Farbe auflöſt.

3.) Iridiumchlorid ($IrCl^4$) dunkelroth, oder brandgelb. Eine Verbindung des Chlorids mit Sesquichlorür iſt je nach dem quantitativen Verhältniſſe grün, blau oder purpurfarbig.

4) Iridiumſesquichlorid ($IrCl^6$ bildet mit Kaliumchlorid ein roſenrothes Salz.

Das Iridium hat alſo das ausgezeichnete, daß es mit Sauerſtoff und mit Chlor wenigſtens vier Verbindungsſtufen bildet, welche mit allen Farben des Regenbogens, blau, violett, grün, gelb, orange, purpur, dunkelroth, roſenroth ꝛc. ſpielen. Auch das iſt bemerkenswerth, daß dieſes Metall, obgleich es im reinen Zuſtande vom Königswaſſer nicht angegriffen wird, doch darin leicht auflöslich iſt, nachdem es durchs Glühen mit einer alkaliſchen Subſtanz Sauerſtoff aufgenommen hat.

Vauquelin und Tennant haben gefunden, daß die Iridiumſalze durch ſchwefelichte Säure und Eiſenoxydulſalze, ſo wie auch durch Ammoniak ihre Farbe verlieren, dieß geſchieht aber nach Berzelius nur bei beträchtlicher Verdünnung, ſonſt bleiben ſie hellgrün.

Mit Schwefel ſcheint das Iridium eben ſo viele Verbindungsſtufen bilden zu können wie mit Sauerſtoff und Chlor, weil ſie ſich aus den Chlorverbindungen durch Schwefelwaſſerſtoff fällen laſſen; dieſe Niederſchläge von Iridiumſulfür, Sesquiſulfür, Sulfurid und Sesquiſulfurid ſind dunkelbraun, beinahe ſchwarz und in Schwefellebern auflöslich. Aus dieſen alkaliſchen Auflöſungen wird das Schwefeliridium durch Säuren mit brauner Farbe gefällt; der Niederſchlag iſt aber in Waſſer wieder auflöslich, wenn kein Säure-Überſchuß angewendet worden iſt. Die höhern Schwefelungsſtufen des Iridiums ſind auch in Salpeterſäure löslich, indem ſie ſich dadurch in Sulfate verwandeln.

Mit Metallen läßt ſich das Iridium nach Vauquelin bei ſtarker Weißglühhitze zuſammenſchmelzen.

§. 300.

Pluran. Ruthenium. Polin.

Dieſe drei zum Theil noch problematiſchen Metalle wurden vom Herrn Hofr. Oſann in Würzburg (früher in Dorpat) in den Jahren 1827 und 1828 bei der chemiſchen Unterſuchung des Platinerzes vom Ural, entdeckt. Als nämlich der in Königswaſſer unauflösliche Antheil des Erzes mit Kali und Salpeter geſchmolzen, die Maſſe in Waſſer aufgeweicht und mit Salpeterſäure etwas überſättiget wurde, um das Osmiumoxyd wegzudeſtilliren, bildeten ſich in der rückſtändigen Flüſſigkeit beim Erkalten lange prismatiſche Kryſtalle von auffallendem Glanze und weißer etwas ins Röthliche fallenden Farbe. Dieſe Kryſtalle waren in der Hitze ſublimirbar, und zwar ſchwieriger als das Osmiumoxyd, in Waſſer waren ſie auflöslich, und durch Zink wurde daraus ein dunkelgraues Metall gefällt. Vor dem Löthrohr ſublimirten ſich die Kryſtalle theils unverändert, zum Theil wurden ſie in eine metalliſche Kugel reducirt. Aus der wäſſerigen Auflöſung der Kryſtalle fällte Schwefelammonium ein graues Schwefelmetall, welches ſich leicht ſchmelzbar zeigte, und im geſchmolznen Zuſtande gelbroth und durchſcheinend war, nach dem Erkalten aber wieder grau, undurchſichtig und glänzend erſchien und im Schwefelammonium kaum auflöslich war. Beim Röſten an der Luft oxydirte ſich dieſes Schwefelmetall und es ſublimirte ſich bei beginnender Rothglühhitze ein Metalloxyd, welches weder Osmium, noch Tellur oder Antimon oder Wismuth zu enthalten ſchien. Es wurde daher für das Oxyd eines neuen Metalls erklärt, welchem Oſann den Namen Pluran ertheilte nämlich aus den Anfangsbuchſtaben des Platins und Urals gebildet. Es be-

trägt in 1000 Theilen des Platinerzes von Goroblagodat 6 Theile.

Als die durch Schmelzen mit Kali und Salpeter erzeugte alkaliſche Maſſe aus dem in Königswaſſer unauflöslichen Rückſtande in Waſſer aufgelöſt und die Auflöſung mit Kohlenſäure geſättiget und eingekocht war, ſchied ſich beim Erkalten, außer einem ſchwärzlich grauen Pulver, ein weißes gelatinoſes Oxyd aus, welches ſich beim Erwärmen der Flüſſigkeit wieder auflöſte, ſich vorzüglich in alkaliſchen Flüſſigkeiten ſehr auflöslich zeigte, durch Säuren aber aus dieſen Auflöſungen präcipitirt wurde, und darin völlig unauflöslich war. Vor dem Löthrohr blieb dieſes weiße Oxyd unveränderlich; mit Natron auf Kohle geſchmolzen gab es in der äußern Löthrohrflamme ein violettes Glas, welches ſich in der Reductionsflamme unter Ausſcheidung eines weißen Oxyds wieder entfärbte. Mit Borax zeigte es vor dem Löthrohre ein ähnliches Verhalten; mit Natron-Ammoniak-Phosphat geſchmolzen, gab es ein weißes ſchwerſchmelzbares Email. Durch Waſſerſtoffgas konnte dieſes weiße Oxyd in der Glühhitze nicht reducirt werden; allein mit ſchwarzem Fluß geſchmolzen, lieferte es ein gelbes Metall, deſſen Farbe zwiſchen der des Goldes und Schwefelkieſes das Mittel zu halten ſchien. Dieſes neue Metall bezeichnete Oſann mit dem Namen Ruthenium; es beträgt in 1000 Theilen des genannten Platinerzes 8 Theile.

Ein drittes Metall aus demſelben Platinerze, welches in Salpeterſäure auflöslich war, aus dieſer Auflöſung in weißen Nadeln kryſtalliſirte, und aus dieſer Verbindung bei einer Hitze, wobei das Glas zu ſchmelzen anfängt, reducirt wurde, auch durch Waſſerſtoffgas in der Hitze ein graues etwas ins Röthliche fallendes unſchmelzbares Metall.

pulver gab, bezeichnete Oſann vorläufig mit dem Namen Polin (nämlich von πολιος grau), ließ aber noch unentſchieden, ob es nicht Iridium ſey. Auffallend iſt es, daß dieſes Metall mit Hülfe der Wärme in Salpeterſäure leicht auflöslich iſt; durch Schwefelammonium wird es aus ſeiner Auflöſung mit graubrauner Farbe niedergeſchlagen. Dieſes Schwefelmetall hinterläßt nach dem Röſten ein ſchwarzbraunes Pulver.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Schluß des ſynthetiſchen Theils.

Wir ſind von den allgemein verbreiteten unwägbaren Potenzen, von Licht, Wärme, Elektricität und Magnetismus, und von den ſpecifiſch leichteſten und bekannteſten Elementen, von Sauerſtoff, Waſſerſtoff, Stickſtoff u. ſ. w. ausgegangen, und haben das Syſtem bei den ſeltenſten und ſchwerſten Körpern beim Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium u. ſ. w. geſchloſſen. Die Ordnung wurde alſo ſo gewählt, daß ſich das Unbekannte an das Bekannte, das Seltene an das Verbreitetere anreihte und eine leichtere Erklärung zuließ. Es wurden nach gewiſſen Ähnlichkeiten gewiſſe Gruppen gebildet, welche für den erſten Unterricht durchaus nothwendig ſind, um den Anfänger nicht zu ſehr zu ermüden, und ihm das Auffaſſen und Vergleichen zu erleichtern. Ein ſtreng logiſches und in jeder Hinſicht völlig untadelhaftes Syſtem der chemiſchen Elemente iſt indeſſen nicht möglich. Die Elemente bilden keine Reihen, ſondern Gruppen, die ſich verſchieden geſtalten, verengern, und erweitern laſſen, je nachdem ſie aus einem Geſichtspunkte betrachtet werden, und je nachdem man dieſe oder jene Eigenſchaften mit einander vergleicht. So viel iſt ausgemacht, daß die wägbaren Beſtandtheile von Waſſer und Luft, nämlich O, H und N in ihren chemiſchen Eigenſchaften weder unter ſich noch mit andern Elementen Ähnlichkeit beſitzen, während alle übrigen wägbaren Elemente nach ihren Ähnlichkeiten ganz natürliche Gruppen bilden, wovon ſich von der elektronegativen Seite ausgehend und bei der elektropoſitiven ſchließend folgende zuſammenſtellen laſſen:

1) F, Cl, Br, J.
2) Se, S.
3) P, As, Sb, Te, Os.
4) Pt, Pd, Rh, Jr, Au.
5) Ta, Ti, Wo, Mo, Cr.
6) C, Bo, Si.
7) Mn, Ur, Fe, Co, Ni.
8) Cu, Pb, Hy, Ag.
9) Sn, Kd, Zn, Bi.
10) Ce, Zr, Yt, Be, Al.
11) Mg, Ca, Sr, Ba.
12) Li, Na, Kl.

Dieſe Tribus, ſo natürlich ſie auch gröſstentheils ſeyn mögen, konnten indeſſen nicht, wenigſtens in dieſer Ordnung nicht, für den erſten Unterricht beibehalten werden, weil die elektropoſitiven Elemente ſo ſehr verbreitet und ſo ungemein wichtig ſind, daſs ſie früher als die meiſten übrigen Elemente abgehandelt werden muſsten.

Regiſter.

Vorbemerkung. Die primären und ſecundären Verbindungen findet man in der Regel unter dem Namen des elektropoſitiven oder baſiſchen Beſtandtheils.

	Bd.	S.
Abiesſäure	II.	110
Aconitſäure	I.	539
Adhäſion	—	42
Adipocire	—	638
Äpfelſäure	—	530
— (Nachtr.)	II.	80
Äquivalenten-Gew.	—	15
— doppelte, deren Bezeichnung	—	27
Äthal	—	111
Äther	I.	419
(Nachtrag)	II.	25 60
Ätheröle	I.	440
(Nachtrag)	II.	26 68
Affinität chemiſche	I.	35
Agregatzuſtände	—	41
Alantin	—	464
Alantkampfer	—	448
Alaun	II.	315
Alaunerde	—	307
— Salze	—	312
— boraxſ.	—	318
— citronenſ.	—	319
Alaunerde eſſigſ.	II.	319
— flußſ.	—	313
— kieſelſ.	—	320
— kohlenſ.	—	319
— oxalſ.	—	319
— phosphorſ.	—	318
— ſalpeterſ.	—	319
— ſalzſ.	—	312
— ſchwefelſ.	—	314
— weinſteinſ.	—	319
Albumen	I.	485
Alembrothſalz	II.	671
Algarothpulver	—	426
Alizarin ſ. Kraproth.		
Alkalien	—	139
Alkaloide	I.	649
— (Nachtrag)	II.	120
Alkanin	I.	620
Alkohol	—	414
— (Nachtrag)	II.	25 59
Allantoisſäure	I.	572
Aloebitter	II.	97
Aloin	I.	592

	Bd.	S.
Alouchikampfer	—	448
Althäin	II.	131
Aluminate	—	310
Alumium Geſch. Vork.	—	304
— Darſtell.	—	305
— Eigenſch.	—	306
— Chlorid	—	312
— Flourid	—	313
— Phosphorid	—	323
— Selenid	—	323
— Sulfurid	—	323
Amalgam	—	681
Ambräin	I.	633
— ſäure	—	648
Ameiſenäther	—	435
Ameiſenſäure	—	494
— (Nachtr.)	II.	78
— u. Vorrede		
Amidin	I.	463
Ammolin	II.	127
Ammoniak Geſch. Vork.		
u. Darſtell.	I.	244
Eigenſch.	—	246
(Nachtr.)	II.	17 139
— Phosphorid	II.	152
— Schwefel	—	156
— Selen	—	152
— Salze	—	140
— Alaun	—	317
— Aluminat	—	310
— arſenichtſ.	—	388
— arſenikſ.	—	391
— benzoeſ.	—	150
— bernſteinſ.	—	149
— boraxſ. — chlorſ.	—	147
— chromſ.	—	370
Ammoniak eſſigſ.	II.	149
hydrothionſ.	—	151
kieſelſ.	—	295
kohlenſ.	—	144
Ammoniakmagneſia		
kohlenſ.	—	280
phosphorſ.	—	282
ſchwefelſ.	—	282
Ammoniak molybdänſ.	—	359
— Natron phosphorſ.	—	208
— öl- u. talgſ.	—	151
— oxalſ.	—	148
— phosphorſ.	—	146
— Platinat	—	752
— queckſilberchlorſ.	—	670
— ſalpeterſ.	—	147
— ſchwefelichtſ.	—	146
— ſchwefelſ.	—	145
— tantalſ.	—	342
— Weinſtein	—	188
— wolframſ.	—	351
Ammonium	—	139
— Chlorid	—	142
— Flourid	—	143
— Kyanid	—	144
— Platinchlorid	—	754
— Platinchlorür	—	753
— Platinfluorid	—	756
— Queckſilber	—	680
— Zinnchlorür	—	575
Amniosſäure	I.	572
Amygdalin	II.	75
Amylon	I.	461
— (Nachtr.)	II.	72
Amylonſäure	—	84
Amyloſklema	I.	470

	Bd. S.
Amyloſklema (Nachtr.)	II. 73
Anemonenkampfer	I. 449
Anhydrit	II. 257
Aniskampfer	I. 448
Animin	II. 126
Antimon Geſch. und Vork.	— 403
Darſtell.	— 404
Eigenſch.	— 406
— Bromid	II. 409
— Chlorid	— 424
— Fluorid	— 410
— Jodid	— 409
— Legirungen	— 412
— Oxyd	— 413
Antimonoxydſalze	— 418
— Phosphorid	— 411
— Kali weinſteinſ.	— 419
Antimonichte Säure	— 420
Antimonſäure	— 421
Antimon-Selenid	— 411
— Sulfür	— 426
Apatit	— 259
Apoſepedin	— 77
Arack	I. 414
Arſenik Geſch. u. Vork.	II. 377
— Darſt. u. Eigenſch.	— 378
Arſenikäther	I. 433
— Metalle	II. 385
Arſenikoxyd ſ. arſenichte Säure.	
Arſenik-Phosphorid	— 382
Arſenikrubin	— 394
Arſenichte Säure	— 385
Arſenikſäure	— 389
Arſenik-Selenid	— 382
Arſenik-Schwefel	II. 394-400
— Suboxyd	II. 379
— Sulfür	— 396
— Sulfurid	— 400
— Waſſerſtoff	— 383
Aſarin	I. 659
Aſaron	— 448
Asbolin	II. 134
Aſpargin	I. 678
Aſpartſäure	II. 131 u. Vorrede
Atmoſphäre	I. 226
Atome doppelte, deren Bezeichnung	II. 27
Atomengewichte	— 15
Atropin	I. 665
Augenſchwarz	— 616
Auripigment	II. 396
Azot	I. 221
Azot-Chlorid	— 270
(Nachtr.)	II. 18
— Jodid	I. 284
(Nachtr.)	II. 18
Baryt	— 226
— Aluminat	— 311
— Salze	— 231
— arſenichtſ.	— 388
— arſenikſ.	— 393
— boraxſ.	— 238
— chromſ.	— 371
— eſſigſ.	— 239
— flußſ.	— 234
— hydryodſ.	— 233
— hydrothionſ.	— 240
— hypoſchwefelichtſ.	— 235
— hypoſchwefelſ.	— 235

	Bd.	S.
Baryt kieſelſ.	II.	298
— kohlenſ.	—	235
— molybdänſ.	—	361
— oxalſ.	—	239
— phosphorſ.	—	237
— Platinat	—	752
— ſalpeterſ.	—	238
— ſalzſ.	—	231
— ſchwefelichtſ.	—	235
— ſchwefelſ.	—	234
Baryum Geſch. u. Vork.	—	224
Eigenſch.	—	225
— Chlorid	—	231
— Fluorid	—	234
— Hyperoxyd	—	229
— Jodid	—	233
— Platinchlorid	—	755
— Sulfurid	—	240
Baſis chemiſche	I.	128
Baſſorin	I.	466
Baumöl	—	641
Benzoeäther (Nachtr.)	II.	64
Benzoeſäure (Nachtr.)	—	78
Bergnaphta, —öl	I.	439
Berlinerblau	II.	527
Bernſtein	I.	629
— Kampfer	—	450
— öl	—	438
— Säure	—	498
(Nachtr.)	II.	78
Beryllerde	—	325
— Salze	—	327
Beryllium	—	324
Betulin	I.	448
Bienenwachs	—	634
Birkenkampfer	—	448
Bittererde ſ. Mangneſia.		
Bitterſalz	II.	280
Blaſenoxyd	I.	686
Blaſenſteinſäure	—	573
Blattgrün	—	622
Blauſäure	—	552
Blauſtoff ſ. Kyan.		
Blei Geſch. u. Vork.	II.	583
Darſtell.	—	584
Eigenſch.	—	585
— Baum	—	599
— Bromid	—	590
— Chlorid	—	589
— Eſſig	—	603
— Extract	—	603
— Fluorid	—	591
— Glaſur	—	612
— Glanz	—	592
— Glätte	—	596
— Hyperoxyd	—	587
— Jodid	—	591
— Kyanid	—	594
— Legirungen	—	595
Bleioxyd gelbes	II.	587 596
— mit Alkalien	—	615
— Aluminat	—	311
— Salze	—	599
— ameiſenſ.	—	604
— äpfelſ.	—	604
— antimonſ.	—	615
— arſenichtſ. u. arſenſ.	—	614
— benzoeſ.	—	604
— bernſteinſ.	—	609
— boraxſ.	—	606
— bromſ.	—	601
— chinaſ.	—	604

	Bd.	S.
Bleioxyd chlorſ.	II.	601
— chromſ.	—	613
— citronenſ.	—	608
— eſſigſ.	—	602
— färbeſtoffſ.	—	609
— gallenſteinſ.	—	609
— gallusſ.	—	609
— harnſ.	—	609
— harzſ.	—	609
— honigſteinſ.	—	609
— hummusſ.	—	609
— hypoſalpetrichtſ.	—	600
— hypoſchwefelichtſ.	—	605
— hypoſchwefelſ.	—	601
— jodſ.	—	601
— kieſelſ.	—	612
— kohlenſ.	—	607
— kyanſ.	—	609
— mekonſ.	—	609
— molybdänſ.	—	613
— öl- u. talgſ.	—	609
— oxalſ.	—	608
— pektisſ.	—	609
— phosphorichtſ.	—	606
— phosphorſ.	—	605
— pyroſchleimſ.	—	604
— ſalpeterſ.	—	600
— ſalzſ.	—	589
— ſchleimſ.	—	609
— ſchwefelichtſ.	—	605
— ſchwefelſ.	—	604
— ſelenſ.	—	605
— tanninſ.	—	609
— weinſteinſ.	—	608
— wolframſ.	—	613
Bleipflaſter	—	609

	Bd.	S.
Blei-Phosphorid	II.	594
— Selenid	—	593
— Spath	—	607
— Sulphurid	—	592
— Vitriol	—	604
Bleiweiß	—	597. 607
Bleizucker	—	602
Bleichpulver	—	261
Blutfärbeſtoff	I.	597
— Faſer	—	489
Blutroth	—	597
(Nachtr.)	—	99
Boletſäure	I.	504
Borax	II.	210
Boraxſäure	I.	355
(Nachtr.)	II.	21
Boraxweinſtein	—	189
Boron Geſch. u. Vork.	I.	351
Darſt. u. Eigenſ.	—	352
(Nachtr.)	II.	21. 51
Borchlorid	I.	353
Boron-Eiſen	II.	488
— Fluorid }	I.	353
— flußſaures Gas }	I.	353
— Sulfurid	—	355
— mit Platin	II.	759
Borwaſſerſtoff	I.	353
Brandſäure	II.	117
Brantwein	I.	414
Braunſchweigergrün	II.	621
Braunſtein	—	452
Braunſteinmetall ſ. Mangan.		
Brechweinſtein	—	419
Brenzäpfelſäure	I.	511
— chinaſäure	—	511
— citronenſäure	—	510

	Bd.	S.
Brenzharnſäure	I.	578
— harz — öl	II.	67
— ſchleimſäure	I.	511
— weinſteinſäure	—	510
Brodbacken	—	403
Brom. Geſ. u. Vork.	II.	33
Darſt. u. Eigenſch.	—	34
— Kyanſäure	—	87
Bromſäure	—	37
Bromwaſſerſtoffſäure	—	38
Brucin	I.	669
Brionin	—	606
Butter	—	641
Butterſäure	—	647
(Nachtr.	II.	119
Butyrin	I.	637
(Nachtr.)	II.	113
Cabbagiin	I.	659
Cadmium ſ. Kadmium		
Cainin	II.	Vorrede
Calcium	II.	246
— Bromid	—	253
— Chlorid	—	251
— Eiſenkyanid	—	255
— Fluorid	—	253
— Jodid	—	253
— Kyanid	—	255
— Phosphorid	—	271
— Platinchlorid	—	755
— Schwefelkyanid	—	255
— Selenid	—	270
Calendulin	I.	480
Calomel	II.	667
Cantharidenkampfer } Cantharidin	I.	450

	Bd.	S.
Caprinſäure	I.	647
Caproinſäure	—	647
(Nachtr.	II.	119
Capſicin	I.	620
Carbon	—	358
Carminium	—	595
Carthamin	—	602
Caryophyllin	I.	632
(Nachtr.)	II.	69
Cäſalpinin	I.	601
Caſſlergelb	II.	590
Caſtorin	I.	633
Catechugerbeſtoff	II.	106
Cautſchuck	I.	629
Ceraſin	—	466
Cerebrin	II.	112
Cerin	I.	631
(Nachtr.)	II.	110
Cerium. Geſch. u. Vork.	—	456
Darſtell.	—	457
Eigenſch.	—	459
— Chlorid	—	461
— Oxyd	—	461
— Sulfür u. Sulfurid	—	462
— Oxydſalze	—	461
— Oxydul	—	459
— Oxydulſalze	—	460
Ceroxylin	—	111
Cetin	I.	632
(Nachtr.)	II.	111
Chamäleon mineral	II.	455
Chelidonin	I.	664
Chemie, Begriff	I.	1
Eintheilung	—	4
Geſchichte	—	5
Chicaroth	—	621

Bd. S.
Chinaroth I. 619
— Säure — 536
Vorrede II.
Chinin I. 655
Chinovaſäure — 538
Chitin — 473
Chlor, Geſch. u Vork. — 250
Darſtell. — 252
Eigenſch. — 254
(Nachtr.) II. 17. 30
— Äther I. 423
(Nachtr.) II. 24
— Boron I. 353
— Jod — 284
— Kali II. 183
— Kalk II. 261
— Kyanſäure I. 558
(Nachtr. II. 86
— Oxydgas I. 261
(Nachtr.) II. 17
— Oxydulgas I. 262
(Nachtr.) II. 18
— Phosphor I. 349
— Säure — 258
(Nachtr.) II. 17
— oxydirte I. 260
— Schwefel — 324
— Silicium II. 302
— Stickſtoff I. 270
— Waſſerſtoffſäure — 263
Chlorophyll — 622
Chodeſäure II. 77
Choleſterin I. 632
(Nachtr.) II. 111
— Säure I. 648
Cholſäure II. 88

Bd. S.
Chrom Geſch. Vork.
u. Darſtell. II. 361
Eigenſch. — 362
— Chlorür u. Chlorid — 363
— Eiſenſtein — 499
— Fluorid — 364
— Grün — 365
— Oxyd — 367
— Oxydul — 365
— Oxydul chromſ. — 367
— Phosphorid — 365
— Säure — 368
— Sulfurid — 365
Cinchonin I. 654
Citronenſäure — 521
(Nachtr.) II. 79
Coffein I. 657
Cohäſionskraft — 38
Colchicin — 661
Colocinthin — 606
Colopholſäure II. 109
Colophoninm I. 627
Conin II. 123
Copal I. 629
Copalin — 472
Cornin II. 133
Corydalin — 121
Coumarin — 69
Crocus antimonii — 433
Crotonſäure I. 496
Curcumin — 603
Cyan ſ. Kyan
Cyanurin — 618
Cynapin II. 124
Cyſticoxyd I. 686
Cytiſin I. 606

	Bd.	S.
Dampf Begriff	I.	41
Daphnin	—	676
Daturin	—	666
Delphinin	—	673
Delphinſäure	—	646
Demetrium ſ. Cerium.		
Derosne'ſches Salz	—	663
Diamant	—	358
Digeſtivſalz	II.	166
Digitalin	I.	667
— (Nachtr.)	II.	122
Doppelatome, deren Bezeichnung	—	27
Doppeläquivalente		
Eiſen Geſch. u. Vork.	—	472
Darſtell.	—	473
Eigenſ.	—	478
— Blauſäure	I.	567
— Boron	II.	488
— Chlorür u. Chlorid	II.	512
— Glanz	—	503
— Hammerſchlag	—	502
— Jodür u. Jodid	—	516
— Kyanid	—	527
— Kyanür	—	524
— Kyanür-Kyanid	—	527
— Mohr	—	501
— Legirungen	—	490
— Oxyd	—	504
— Salze	—	506
Eiſenoxyd mit Alkalien	—	511
Eiſenoxyd-Aluminat	—	511
Eiſenoxyd arſenikſ.	—	511
— benzoeſ.	—	510
— bernſteinſ.	—	510
— blauſ.	—	527
Eiſenoxyd boraxſ.	II.	509
— chromſ.	—	511
— eiſenblauſ.	—	528
— eſſigſ.	—	507
— gallusſ.	—	510
— Kali oxalſ.	—	509
— weinſteinſ.	—	508
— kieſelſ.	—	511
— öl- und talgſ.	—	510
— oxalſ.	—	509
— phosphorſ.	—	509
— ſalpeterſ.	—	507
— ſchwefelſ.	—	506
— tanninſ.	—	510
— tantalſ. titanſ. molybdänſ. wolframſ.	—	511
— weinſteinſ.	—	508
Eiſenoxydoxydul	—	500
— Salze	—	504
Eiſenoxydul	—	491
— Salze	—	492
Eiſenoxydul m. Alkal.	—	500
— Aluminat	—	311
— arſenikſ.	—	499
— blauſ.	—	524
— boraxſ.	—	499
— citronenſ.	—	497
— eſſigſ.	—	496
— hypoſchwefelſ.	—	496
— Kali weinſteinſ.	—	497
— kieſelſ.	—	499
— kohlenſ.	—	497
— oxalſ.	—	497
— phosphorſ.	—	498
— ſalpeterſ.	—	496
— ſchwefelichtſ.	—	495

	Bd.	S.
Eiſenoxydul ſchwefelſ.	II.	493
— tantalſ. titanſ. wolframſ.	—	499
— weinſteinſ.	—	497
Eiſen-Phosphorid	—	487
Eiſen mit Silicium	—	489
— ſulfür u. Sulfurid	—	517
Eiſenvitriol	—	503
— Weinſtein	—	508
Eiweißſtoff	I.	485
(Nachtr.)	II.	75
Elain	I.	635
Elainſäure	—	645
(Nachtr.)	II.	119
Elaidſäure	—	117
Elatherin	I.	606
Elemente chemiſche, allgem. Überſicht	I.	84
Elektricität	—	166
(Nachtr.)	II.	8
Ellagſäure	I.	508
Elſenichſäure	II.	84
Emetin	I.	658
Erden	II.	287
Erdkobalt	—	539
Erythrodanum	I.	593
Erythrogen	—	682
Eſſigäther	—	433
(Nachtr.)	II.	64
— Gährung	I.	401
— Geiſt	—	437
— Säure	—	492
(Nachtr.)	II.	78
Ethal	—	111
Euchlorin	I.	262
Eupatorin	II.	Vorrede
Extractivſtoff	I.	605
Färbeſtoff	—	580
— thier.	—	489
Fäulniß	—	404
Federharz	—	629
Ferment	—	397
Fett	—	635
Fettſäuren	—	641
(Nachtr.)	II.	115
Fettwachs	I.	638
Feuervergoldung	II.	740
Fibrin	I.	488
Fiſchthran	—	641
Flintglas	II.	613
Flechten-Medulin	I.	476
— Satzmehl	—	465
— Säure	II.	83
Fluor Geſch. Vorkom.	I.	285
Eigenſch.	—	286
(Nachtr.)	II.	18. 42
— Boronäther	I.	432
—Borgas	—	353
— Silicium	II.	320
Flußäther	I.	432
Flußſäure	—	287
(Nachtr.)	II.	18
Friſcheiſen	—	484
Fruchtmark	I.	475
Fruchtwaſſerſäure	—	572
Fungin	—	476
Funginſäure	—	535
Fuſcin	II.	129

Bd. S.
Gährung I. 395
faulige — 404
ſaure — 402
weingeiſtige — 400
Gallen-Aſpargin II. 132
— Färbeſtoff I. 589
— ſteinſäure — 648
— ſtoff — 680
— ſüß II. 135
Gallerte thier. I. 480
Gallertzuckerſäure — 543
Gallusſäure — 505
(Nachtr.) II. 78
Gas, Begriff I. 41
Gelbſäure II. 118
Gentianin I. 590
Geoffroyin — 660
Gerbeſtoff — 607
(Nachtr.) II. 102
Geſchichte der Chemie I. 5
Glas II. 298
Glätte — 596
Glauberſalz — 205
Gliadin I. 478
(Nachtr.) II. 74
Gluten I. 477
Glycerin ſ. Scheelesſüß
Glycium ſ. Beryllium
Glycyrrhizin — 606
(Nachtr.) II. 101
Gold Geſch. Vorkommen, Darſtellung und Eigenſch. — 725
— Azotid — 738
— Bromür u. Bromid — 735

Bd. S.
Gold-Chlorür und Chlorid II. 730
— Jodür — 735
— Kalium-Kyanid — 737
— Kohlenſtoff — 737
— Kohlenſtickſtoff — 737
— Kyanid — 737
— Legirungen — 738
— Oxydul u. Oxyd — 729
— Phosphorid — 736
— Purpur — 735
— Scheidewaſſer I. 269
— Schwefel II. 429
— Schwefelkyanid — 738
— Stickſtoff — 738
— Sulfür, Sulfurid — 736
— Graphit — 523
(Nachtr.) Vorrede II.
Graswurzelzucker I. 456
Grauſpießglanzerz II. 426
Grundkräfte chem. I. 35
Grünſäure II. Vorrede
Grünſpan II. 637
Guajakharz I. 627
Guaranin II. 69
Gummi I 467
(Nachtr.) II. 72
— thier. I. 483
Gummoin — 615
Gußeiſen II. 479
Gyps — 257

Halogen I. 250
Haloidſalze II. 3

	Bd.	S.
Hämatoxylin	I.	600
(Nachtr.)	II.	101
Harnruhrzucker	I.	459
Harnſalz	II.	208
— ſäure	I.	573
(Nachtr.)	II.	89
— ſäure oxydirte	I.	575
(Nachtr.)	II.	89
Harnſtoff	I.	683
(Nachtr.)	II.	135
Harnzucker (Nachtr.)	II.	71
Harz	I.	623
(Nachtr.)	II.	107
Hefe	I.	478
(Nachtr.)	II.	74
Helenin	I.	464
Helleborinſäure	—	497
Heſperidin	II.	132
Hircin (Nachtr.)	—	114
Hircinſäure	I.	647
Holzfaſer	—	472
(Nachtr.)	II.	73
Honig	I.	457
Honigzucker (Nachtr.)	II.	71
Honigſteinſäure	I.	526
(Nachtr.)	II.	79
Hordein	I.	471
Hornblei	II.	589
Hornſilber	—	706
Hornſubſtanz	I.	489
Humus	—	615
Humusſäure	II.	106
Hydrate	I.	213
Hydrogen	—	198
Hydrobromäther	II.	65
— Säure	—	38
Hydrochloräther	I.	424
(Nachtr.)	II.	65
Hydrochlorſäure	I.	263
(Nachtr.)	II.	18
Hydrofluoräther	—	66
— Säure	I.	287
(Nachtr.)	II.	18
Hydrjodäther	I.	425
(Nachtr.)	II.	66
Hydrjodichte Säure	I.	283
Hydrjodſäure	—	280
jodhaltige	—	283
(Nachtr.)	II.	18. 41
Hydrokyanſäure	I.	552
(Nachtr.)	II.	86
Hydrophtorſäure	I.	287
Hydroſelenſäure	—	330
(Nachtr.)	II.	20
Hydrothionſäure	I.	316
(Nachtr.)	II.	19
— geſchwefelte	I.	321
Hyoſcyamin	—	665
Hyperjodwaſſerſtoffſäure	I.	283
Hyperſchwefelwaſſerſtoff-ſäure	—	321
Hypophosphorichte Säure	—	346
(Nachtr.)	II.	20. 49
Hypophosphorſäure	I.	343
(Nachtr.)	II.	20
Hypoſalpetrichte Säure	I.	237
(Nachtr.)	II.	17
Hypoſchwefelichte Säure	I.	313
(Nachtr.)	II.	45
Hypoſchwefelſäure	I.	311
Hyſſopin	II.	Vorrede

	Bd.	S.
Jalappenharz	I.	627
Jamaicin	—	659
Jatrophaſäure	—	496
Jgaſurſäure	—	538
Indig	—	582
(Nachtr.)	II.	90
Indigbitter	I.	587
Indigbitterſäure	II.	93
	II	Vorrede
Indigſäure	—	95
Inulin	I.	464
Jod Geſch. u. Vork.	—	273
Darſtell. u. Eigenſch.	—	274
(Nachtr.)	II.	18. 39
Jodchlorid	I.	284
Jodichte Säure	—	279
(Nachtr.)	II.	41
Jodkyanſäure	I.	559
Jodoxyd	II.	41
— Phosphor	I.	351
— Säure	—	277
(Nachtr.)	II.	18
— Schwefel	I.	325
— Stickſtoff	—	284
— Waſſerſtoffſäure	—	281
Iridium Geſch. Vork. u. Darſtell.	II.	771
Iridium-Chlorür-, Sesquichlorür-, Chlorid- u. Sesquichlorid	—	775
— oxydul-, Sesquioxydul-, Oxyd- u. Sesquioxyd	—	774
— Sulfür	—	775
Iſatinſäure	I.	585
Iſoluſin	—	606

	Bd.	S.
Kadmia	II.	551
Kadmium Geſch. Vork.	II.	562
Darſtell.	—	563
Eigenſch.	—	564
— Haloidſalze	—	566
— Oxyd	—	564
— Oxydſalze	—	565
— Legirungen	—	567
— Sulfurid	—	566
Kaffeefärbeſtoff	I.	591
Kali	II.	161
— Lauge	—	165
— Salze	—	166
— Alaun	—	316
— Aluminat	—	310
— antimonſ.	—	423
— arſenichtſ.	—	388
— arſenikſ.	—	392
— blauſaures	—	169
— chlorſ.	—	183
— chromſ.	—	370
— eiſenblauſ.	—	173
— flußſ.	—	169
— harzſ.	—	192
— hydrobromſ.	—	167
— hydrjodſ.	—	168
— hydrothionſ.	—	192
— hypoſchwefelſ.	—	181
— jodſ.	—	185
— kieſelſ.	—	295
— kohlenſ.	—	176
— manganſ.	—	455
— molybdänſ.	—	360
— öl- und talgſ.	—	192
— oxalſ.	—	185
— phosphorſ.	—	181

	Bd.	S.		Bd.	S.
Kali-Platinat	II.	752	Kalk blauſaurer	II.	255
— ſalpeterſ.	—	182	— chinaſ.	—	268
— ſalzſ.	—	166	— chlorſ.	—	264
— Schwefelleber	—	194	— citronenſ.	—	267
— ſchwefelichtſ.	—	181	— eiſenblauſ.	—	255
— ſchwefelſ.	—	179	— eſſigſ.	—	268
— Seiſe	—	192	— flußſ.	—	253
— tantalſ.	—	342	— hydrobromſ.	—	253
— titanſ.	—	347	— hydrjodſ.	—	253
— weinſtſ.	—	187	— hydroſelenſ.	—	270
— wolframſ.	—	351	— hydrothionſ.	—	269
Kalium Geſch. u. Vork.	—	153	— jodſ.	—	265
Darſt. 155. Eigenſch.		161	— kieſelſ.	—	298
— Bromid	—	167	— kohlenſ.	—	255
— Chlorid	—	166	— molybdänſ.	—	361
— Eiſenkyanid	—	173	— öl- u. talgſ.	—	268
— Fluorid	—	169	— oxalſ.	—	265
— Goldkyanid	—	737	— phosphorſ.	—	258
— Jodid	—	168	— Platinat	—	752
— Kyanid	—	169	— ſalpeterſ.	—	260
— Metallkyanide	—	172	— ſalzſ.	—	251
— Phosphorid	—	196	— ſchwefelblauſ.	—	255
— Platinchlorid	—	755	— ſchwefelichtſ.	—	258
— Platinfluorid	—	756	— ſchwefelſ.	—	257
— Rhodiumchlorid	—	776	— Schwefelleber	—	269
— Schwefel	—	192	— Seiſe	—	268
— Schwefelkyanid	—	171	— ſpath	—	255
— Selenid	—	196	— ſtein	—	255
Kalk	—	246	— Weinſtein	—	266
— Salze	—	250	— weinſteinſ.	—	266
— Aluminat	—	311	— wolframſ.	—	352
— äpfelſ.	—	267	Kälte	I.	156
— arſenichtſ.	—	388	(Nachtr.)	II.	8.
— arſenikſ.	—	393	Kampfer	I.	445
— benzoeſ.	—	268	(Nachtr.)	II.	68
— bernſteinſ.	—	268	Kampferſäure	I.	512

	Bd.	S.
Kampferſäure (Nachtr.)	II.	78
Karatirung rothe	—	739
— weiße	—	740
— gemiſchte	—	740
Käsoxyd	I.	484
(Nachtr.)	II.	75
Käſeſtoff	I.	486
(Nachtr.)	II.	75
Kathartin	I.	606
Kermes	II.	431
Kieſel	—	287
Kieſelammoniak	—	295
Kieſelerde	—	291
— flußſaure	—	302
Kieſelfeuchtigkeit	—	295
Kieſelflußſäure	—	302
Kieſelkali	—	295
Kieſelſäure ſ. Kieſelerde.		
Klaprothium ſ. Kadmium.		
Kleber	I.	477
(Nachtr.)	II.	73
Kleeſäure	I.	514
(Nachtr.)	II.	78
Knallgas	I.	204
Knallgold	II.	738
— Platin	—	752
— Queckſilber	—	693
— Silber	—	716
— Bertholetiſches	—	724
Kobalt Geſch. u. Vork.	—	532
Darſtell.	—	533
Eigenſch.	—	534
— Bromid = Fluorid	—	541
— Chorid	—	540
— Jodid	—	541
— Hyperoxyd	—	539
Kobalt = Kyanid	II.	540
— Legirungen	—	543
— Oxyd	—	535
— Oxydſalze	—	536
— Phosphorid	—	542
— Sulfurid	—	541
Kohle vegetab.	I.	374
(Nachtr.)	II.	23. 56
— thieriſche	I.	383
(Nachtr.)	II.	23
Kohlenazotid	I.	387
(Nachtr.)	II.	23
Kohlenchlorid	I.	387
(Nachtr.)	II	24
— Chloroxyd	—	24
— Eiſen	II.	489—523
— Hydrobromid	—	57
— Hydrothionſäure	I.	392
— Hydrjodid (Nachtr.)	II.	57
— Jodid	I.	389
— Oxyd	—	366
(Nachtr.)	II.	22. 53
— Phosphorid	I.	394
— Säure	—	363
(Nachtr.)	II.	22
— Schwefel	I.	390
(Nachtr.)	II.	58
Kohlenſtickſtoff	I.	385
— Blei	II.	594
— Eiſen	—	524
— Kupfer	—	626
— Nickel	—	661
— Platin	—	759
— Säure	—	93
— Queckſilber	—	677
— Säuren (Nachtr.)	—	85

Bd. S.
Kohlenſtickſtoffſäure II. Vorr.
Kohlenſtickſtoffſilber — 711
Kohlenſtoff Geſch.Vork. I. 358
Eigenſch. — 359
(Nachtr.) II. 21. 52
— Palladium — 767
— Platin — 759
— Silicium — 304
Kohlenthionid I. 390
Kohlenwaſſerſtoffazotide — 395
Kohlenwaſſerſtoffchlorid
(Nachtr.) II. 24
Kohlenwaſſerſtoffgas leichtes I. 368
(Nachtr.) II. 23
— ſchweres I. 371
(Nachtr.) II. 23 u. 25
Kohlenwaſſerſtoffoxyde I. 395
Königswaſſer — 269
Korkſäure — 513
(Nachtr.) II. 78
Korkſubſtanz I. 475
Krameriaſäure — 525
Krapproth — 593
(Nachtr.) II. 98
Kreide — 255
Krokonſäure I. 527
(Nachtr.) II. 80
Kryſtallin — 130
Kryſtalliſation I. 40
Kryſtallwaſſer — 213
Kupfer Geſch.u.Vork. II. 615
Darſtell. — 616
Eigenſch. — 617
— Azotwaſſerſtoff — 627
— Bromid — 622

Bd. S.
Kupfer-Bromür II. 621
— Chlorid — 620
— Chlorür — 619
— Eiſenkyanid — 627
— Fluorid — 623
— Fluorür — 622
— Glanz — 623
— Kyanid — 626
— Kyanür — 626
Kupferlaſur — 641
Kupferlegirungen — 628
Kupferoxyd — 632
— mit Alkalien — 644
— Salze — 633
— Ammoniak — 644
— Ammon. chromſ. — 647
— Ammon. eſſigſ. 646
— Ammon. hypoſchwefelſ. — 646
— Ammon. oxalſ. — 646
— Ammon. ſalpeterſ. — 646
— Ammon. ſchwefelſ. — 644
— ameiſenſ. — 639
— antimonſ. — 642
— arſenichtſ. — 643
— arſenikſ. — 642
— benzoeſ. — 639
— blauſ. — 626
— boraxſ. — 640
— brommſ. — 636
— chlorſ. — 636
— chromſ. — 642
— citronenſ. — 639
— eiſenblauſ. — 627
— eſſigſ. — 636
— mit Eiweißſt. — 642

	Bd.	
Kupferoxyd gallusſ.	II.	641
— honigſteinſ.	—	641
— hypoſchwefelſ.	—	635
— jodſaures	—	636
— kohlenſ.	—	640
— mit Käſeſtoff	—	642
— Kali kieſelſ.	—	648
— — kohlenſ.	—	648
— — weinſteinſ.	—	648
— kieſelſ.	—	642
— molybdänſ.	—	642
— Natron boraxſ.	—	649
— öl- u. talgſ. oxalſ.	—	641
— mit Pflanz. Gallerte	—	642
— phosphorſ.	—	640
— ſalpeterſ.	—	635
— ſalzſ.	—	620
— ſchwefelblauſ.	—	627
— ſchwefelichtſ.	—	635
— ſchwefelſ.	—	634
— tanninſ.	—	641
— weinſteinſ.	—	639
— wolframſ.	—	642
Kupferoxydul	—	630
— Salze	—	631
— blauſ.	—	626
— ſalzſ.	—	619
Kupfer-Posphor	—	625
— Schwefelkyanid	—	627
— Selenir u. Selenid	—	624
— Sulfurid	—	624
— Sulfür	—	623
— Vitriol	—	634
Kunſtſprache chem.	I.	117
Kyan, Kyanogen	—	383
— Gold	II.	737

	Bd.	S.
Kyan-Eiſen	II.	524
— Eiſenkupfer	—	627
Kyanichte Säure	II.	Vorrede
Kyanſäure	I.	549
(Nachtr.)	II.	86
— II. Vorrede		
Laccin	I.	472
Lakmus	—	600
(Nachtr.)	II.	100
Lampengebläs	I.	71
Lampenöfen	—	69
Laurin	—	447
Lebenschemismus	—	60
Legumin	II.	76
Leim	I.	480
Leimſüß	—	481
Leimſüßſalpeterſäure	—	543
Leinöl	—	641
Leucin	—	481
Leucinſalpeterſäure	—	544
Libavs rauchender Geiſt	II	575
Lichenſatzmehl	I.	465
Lichenſäure	II.	83
Licht	I.	140
(Nachtr.)	II	5
Lichtmagnete, — ſauger	I.	140
Lignin	—	472
(Nachtr.)	II	73
Literatur der Chemie	I.	19
(Nachtr.	II.	136
Lithion	—	218
Lithionſalze	—	221
Lithion chromſ.	—	371
— wolframſ.	—	352
Lithium Geſch. Vork.	—	217

	Bd.	S.
Lithiumchlorid	II.	221
Lithiumſulphurid	—	223
Lorbeerkampfer	I.	447
Löthrohr	—	72
Luft atmosph.	—	226
Luftſäure	—	363
Luſtgas	—	240
Lutter	—	414
Magneſia	II.	273
— Salze	—	275
— Aluminat	—	311
— äpfelſ.	—	285
— arſenikſ.	—	394
— benzoeſ.	—	285
— bernſteinſ.	—	285
— boraxſ.	—	283
— chromſ.	—	372
— citronenſ.	—	284
— eſſigſ.	—	285
— hydrothionſ.	—	285
— kieſelſ.	—	298
— kohlenſ.	—	277
— molybdänſ.	—	360
— öl- u. talgſ.	—	285
— oxalſ.	—	284
— phosphorſ.	—	282
— ſalpeterſ.	—	283
— ſalzſ.	—	276
— ſchwefelſ.	—	280
— Seife	—	285
— weinſteinſ.	—	284
— wolframſ.	—	352
Magneſium Geſch. u. Vorkom.	—	271
Eigenſch.	—	273

	Bd.	S.
Magneſium-Chlorid	II.	276
— Sulfurid	—	285
Magnetismus	I.	184
Malachit	II.	640
Mandelöl	I.	641
Mangan Geſch. Vork.	II.	440
Darſtell. u. Eigenſ.	—	441
— chlorür u. Chlorid	—	444
— Hyperoxyd	—	452
— Legirungen	—	446
Manganoxyd braunes	—	451
Manganoxydul	—	446
Manganoxydulſalze	—	447
Manganoxydul eſſigſ.	—	448
— kohlenſ.	—	449
— oxalſ.	—	450
— ſalpeterſ.	—	448
— ſchwefelſ.	—	447
Manganſulfür	—	445
Manganſäure	—	453
Mannazucker, Mannit	I.	457
(Nachtr.)	II.	71
Margarinſäure	I.	643
(Nachtr.)	II.	119
Markfaſerſtoff	I.	475
Maſſicot	II.	596
Maſticin	I.	628
Maulbeerholzſäure	—	508
Medulin	—	474
Mekonſäure	—	522
(Nachtr.)	II.	79
Melain	I.	617
Melanikſäure	—	618
Melanoſe	—	618
Melanurin	—	618
Melinum ſ. Kadmium		

	Bd. S.
Meniſpermin	I. 671
Meniſpermſäure	— 539
(Nachtr.)	II. 77
Mennige	--- 587
Menſchenfett	--- 114
Metalle	--- 337
Metallſafran	--- 433
Milchſäure	I. 533
(Nachtr.)	II. 81
Milchzucker	I. 458
(Nachtr.	II. 71
Milchzuckerſäure	I. 542
Mineralblau	II. 641
Mineralgrün	--- 640
Mineralkermes	--- 431
Miſchungskunde	I. 1
Moder	--- 615
Mohnſäure	--- 522
Molybdän Geſch. Vork.	
Darſt.	II. 352
Eigenſch.	--- 353
Molybdänoxyd	--- 356
Molybdänoxydul	--- 355
Molybdänſäure	--- 358
Moosſtärkmehl	I. 465
Morphin	--- 661
(Nachtr.)	II. 121
Moſchusſubſtanz	I. 484
Mucus	--- 482
Muſivgold	II. 578
Muskatkampfer	I. 447
Mu:kelfaſer	--- 489
Myelokonis	II. 112
Myricin	I. 631
(Nachtr.)	II. 110
Myriſticin	I. 447
Naphtha	--- 419
Naphthalin	II. 23. 54

	Bd. S.
Narkotin	I. 663
Natrium Geſch. Vork.	II. 196
Darſt. u. Eigenſch.	--- 197
— Chlorid	--- 200
— Fluorid	--- 201
— Jodid	--- 200
--- Kyanid	--- 201
--- Platinchlorid	--- 755
--- Rhodiumchlorid	--- 770
Natron	--- 197
--- Salze	--- 198
--- Alaun	--- 317
--- arſenichtſ.	--- 388
--- arſenikſ.	--- 392
--- blauſ.	--- 201
--- boraxſ.	--- 210
--- chlorſ.	--- 209
--- chromſ.	--- 371
--- eſſigſ.	--- 213
— flußſ.	— 201
— harzſ.	— 217
— hydrjodſ.	— 200
— jodſ.	— 210
— kieſelſ.	— 297
— kohlenſ.	— 201
— manganſ.	— 456
— molybdänſ.	— 360
— öl = u. talgſ.	— 214
— oxalſ.	— 212
— phosphorſ.	— 207
— Platinat	— 752
— ſalpeterſ.	— 209
— ſalzſ.	— 200
— ſchwefelichtſ.	— 206
— ſchwefelſ.	— 205
— Seife	— 214

	Bd. S.
Natron tantalſ.	II. 342
— Weinſtein	— 189
— weinſteinſ.	— 212
— wolframſ.	— 352
Neutraliſation chemiſche Begriff	I. 60
Nichts weißes	II. 552
Nickel Geſch. Vork. u. Darſtell.	— 649
Eigenſch.	— 652
— Haloidſalze	— 659
— Hyperoxyd	— 658
— Kohlenſtoff	— 661
— Kyanid	— 661
— Legirungen	— 662
Nickeloxyd	— 654
— mit Alkalien	— 658
— Salze	— 655
Nickel-Phosphorid	— 660
— Schwärze	— 658
— Schwefelkyanid	— 662
— Sulfurid	— 660
Nicotianin	I. 449
Nitrogenium	— 221
Nitroleucinſäure	— 544
Nitroſacharinſäure	— 543
Odorin	II. 125
Oefen chemiſche	I. 69
Oel ätheriſches	— 440
(Nachtr.)	II. 26. 68
— brenzliches	I. 436
— Dippel'ſches	— 439
— exploſives v. Dulong	— 270
— fettes	— 635
Oelgas	— 371

	Bd. S.
Oelgas (Nachtr.	II. 23
Oelſäure	I. 645
Oelſeife	II. 214
Oelſüß ſ. Scheelesſüß.	
Ofenbruch	— 552
Olanin	— 127
Olein	I. 635
Oleinſäure (Nachtr.)	II. 119
Oleum vini	I. 432
Olivil	— 679
Oonin II. Vorrede	
Operationen chemiſche	— 75
Operment	II. 396
Opian	I. 663
Opiumſäure	— 522
Osmium Geſch. Vork. Darſtell.	II. 373
Eigenſch.	— 375
Osmazom	I. 606
Oxaläther	— 435
(Nachtr.)	II. 65
Oxalſäure	I. 514
(Nachtr.	II. 78
u. Vorrede.	
Oxygen	I. 191
Palladium, Geſch. Vork. u. Darſtell.	II. 763
— Chlorür	— 766
— Jodür	— 767
— Kohlenſtoff	— 767
— Oxydul u. Oxyd	— 765
— Phosphür, Selenür	— 767
— Waſſerſtoff	— 767
Parillin	I. 658
Pektisſäure	— 541

	Bd.	S.
Peterſilienkampfer	I.	449
Petroleum	—	439
Pflanzenbaſen	—	649
Pflanzenfaſer ſ. Lignin		
Pflanzengallerte	—	475
Pflanzenleim	II.	74
Pflanzenſchleim	I.	467
Pflanzenſchwefelſäure	—	547
Phocenin (Nachtr.)	II.	114
Phokaſäure	I.	646
(Nachtr.)	II.	119
Phosgengas	I.	367
(Nachtr.)	II.	24
Phosphor, Geſch. Vork.	I.	331
Darſtell.	—	332
Eigenſch.	—	334
(Nachtr.)	II.	20. 48
— Äther	I.	432
— Alumium	II.	323
— Ammon.	—	152
— Colcium	—	271
— Chlorid	I.	349
(Nachtr.)	II.	21
— Eiſen	—	487
— Jodid	I.	351
— Kalium	II.	196
— Kyanſäure	I.	564
Phosphorichte Säure	—	345
(Nachtr.)	II.	48
Phosphorſäure	I.	340
(Nachtr.)	II.	20. 48
— Platin	—	758
— Salz	—	208
— Waſſerſtoff	I.	347
(Nachtr.)	II.	20. 50
Phosphorescenz	I.	140
Photogenium	I.	140
Phtor	—	285
Phyllochlor	—	622
Pikromel	—	680
(Nachtr.)	II.	134
Pikrotoxin	I.	671
Pilzosmazom	—	607
Pilzſäure	—	535
Pilzzucker	—	456
Pinusſäure	II.	108
Piperin	I.	675
(Nachtr.)	II.	130
Platin Geſch. u. Vor.	—	741
Darſtell.	—	742
Eigenſch.	—	746
— Boron	—	759
— Bromid	—	756
— Chlorür u. Chlorid	—	753
— Chloridſalze	—	754
— Fluorid, Jodid	—	756
— Kohlenſtoff	—	759
— Kohlenwaſſerſtoffgas		759
— Kyanid	—	759
— Legirungen	—	662
— mit Metalloiden	—	761
Platinoxyd	—	749
— Ammoniak ſchwefelſ.		751
— u. Alkalien	—	752
— Kali, ſalpeterſ.	—	751
— Kali, ſchwefelſ.	—	751
— Natron, ſchwefelſ.	—	751
— oxalſ.	—	752
— ſalpeterſ.	—	751
— ſchwefelſ.	—	750
Platinoxydul	—	747
— u. Alkalien	—	749

	Bd.	S.
Platinoxydul, eſſigſ.	II.	749
— ſalpeterſaures	—	749
— ſchwefelſ.	—	749
Platin=Phosphür und Phosphorid	—	758
— Salmiak	—	754
— Sauerſtoff	—	746
— Schwamm	—	744
— Schwefelkyanid	—	760
— Selenür	—	758
— Silicium	—	760
— Sulfür u. Sulfurid	—	757
— Waſſerſtoff	—	760
Plumbagin	—	130
Pluran	—	776
Polin	—	777
Pollenin	I.	476
Polychroit	—	604
Polygalaſäure	—	539
Polygalin	—	451
Porzellänerde	II.	320
Potaſſium ſ. Kalium.		
Pottaſche	—	176
Protokyanogen	I.	387
Prozeß chemiſcher	—	35
Prunin	—	466
Pſeudoalkanin	—	620
Pſeudochinin	II.	133
Pſeudotoxin	I.	606
Pulſatillenkampfer	—	449
Purpurſäure	—	575
Pyralin	II.	67
Pyroäpfelſäure	I.	511
Pyroäther	—	437
(Nachtr.)	II.	67
— animaliſcher	—	439
Pyrobernſteinäther	I.	438
Pyrochinaſäure	—	511
Pyrocitronenſäure	—	510
Pyroeſſigäther	—	437
Pyrofettäther	—	439
Pyroharnſäure	—	578
(Nachtr.)	II.	90
Pyroholzäther	I.	438
(Nachtr.)	II.	66
Pyromilchzuckerſäure	I.	511
Pyrophor	—	376
(Nachtr.)	II.	57
Pyroſchleimſäure	I.	511
Pyrowachsäther	—	439
Pyroweinſteinſäure	—	510
Pyrretin	II.	67
Queckſilber Geſch. Vork. Darſtell.	II.	663
Eigenſch.	—	665
— Ammonium	—	680
— Bromid	—	672
— Bromür	—	672
— Chlorid	—	669
— Chlorür	—	667
— Eiſenkyanid	—	680
— Fluorid u. Fluorür	—	674
— Jodid u. Jodür	—	673
— Kyanid	—	677
— Legirungen.		
Queckſilber=Oxyd	—	690
— mit Alkalien	—	700
— Salze	—	692
— ameiſenſ.	—	699
— Ammoniak, ſalpeterſ.	—	693
— äpferſ.	—	699
— arſenikſ.	—	700

	Bd. S.
Queckſilberoxyd chlorſ.	II. 696
— chromſ.	— 700
— benzoeſ.	— 699
— blauſ.	— 677
— eiſenblauſ.	— 680
— eſſigſ.	— 698
— gallusſ.	— 699
— jodſaures	— 696
— knallſ.	— 693
— kohlenſ.	— 698
— oxalſ.	— 698
— phosphorſ.	— 697
— ſalzſ.	— 669
— ſalpeterſ.	— 693
— ſchwefelſ.	— 696
— weinſteinſ.	— 799
Queckſilberoxydul	— 683
— Salze	— 685
— ameiſenſ.	— 689
— chlorſ.	— 687
— chromſ.	— 689
— eſſigſ.	— 689
— jodſ.	— 687
— kohlenſ	— 688
— phosphorſ.	— 688
— ſalzſ.	— 667
— ſalpeterſ.	— 685
— ſchwefelſ.	— 687
Queckſilber-Phosphorid	— 677
— Präcipitat weißer	— 670
— Selenid	— 677
— Sublimat ätz.	— 669
— Sulfür	— 674
— Sulfurid	— 675
Quinine	— 655

	Bd. S.
Ratanhiaſäure	I. 525
Rauſchgelb	II. 396
Realgar	— 394
Rhabarberin	I. 603
Rhodium Geſch. Vork.	
Darſt.	II. 767
— Chlorür u. Chlorid	— 770
— Legirungen	— 771
— Oxydul u. Oxyd	— 769
— Sulfurid	— 771
Ricinusöl	I. 641
(Nachtr.)	II. 115
Ricinusſäure	— 116
Roheiſen	— 479
Rohrzucker	I. 454
(Nachtr.)	II. 71
Roſenkampfer	I. 448
Rothkupfererz	II. 630
Rubein	I. 593
Rum	— 414
Ruß	— 374
Ruthenium	II. 777
Sabadillin	I. 661
Safflorroth	— 602
Safrangelb	— 604
Salicin	II. 133
Salmiak	— 142
— queckſilberchlorſ.	— 670
Salpeter	— 182
— Äther	I. 425
(Nachtr.)	II. 63
Salpetergas	I. 238
(Nachtr.)	II. 17
Salpetrichte Säure	I. 235

	Bd.	S.
Salpetrichte Säure		
(Nachtr.)	II.	16
Salpeterſäure	I.	228
(Nachtr.)	II.	16. 29
Salpeterſtoff	I.	221
Salz	—	128
(Nachtr.)	II.	3
Salz-Äther leichter	I.	424
ſchwerer	—	423
— Baſis	—	128
— Bilder	II.	4
— Kupfererz	—	621
Salzſäure	I.	263
(Nachtr.)	II.	18
— oxydirte	I.	250
— überoxydirte	—	258
— ſalpetrichte	—	269
Sambucin	—	475
Sanguinarin II. Vorrede.		
Santälin	I.	601
Sarkokolin	—	606
Saſſafraskampfer	—	447
Sättigung chemiſche,		
Begriff	—	59
Sauerkleeſalz	II.	186
Sauerkleeſäure	I.	514
(Nachtr.)	II.	78
Sauerſtoff Geſch. Vork.		
Darſtell.	I.	191
Eigenſch.	—	194
— tropfbarflüſſiger	—	216
— ſalze	II.	3
Säure	I.	124
Scheeles Süß	—	459
(Nachtr.)	II.	70
Scheelium ſ. Wolfram.		
Scheelſäure ſ. Wolframſäure.		
Scheidekunſt	I.	1
Schellack	—	627
Schieferweiß	II.	607
Schillerſtoff	—	100
Schleim thier.	I.	482
— vegetabil.	—	467
— ſäure	—	542
(Nachtr.)	II	82
— zucker	I.	457
Schmiedeeiſen	II.	484
Schöpſentalg	—	114
Schwaden brennbare	I.	368
Schwammſäure	—	504
— zucker	—	456
Schweinfett	—	641
(Nachtr.)	II.	114
Schwefel Geſch. Vork.		
Darſtell.	I.	291
Eigenſch.	—	292
(Nachtr.)	II.	42
— Alkohol	I.	390
(Nachtr.)	II.	25
— Äther	I.	427
(Nachtr.)	II.	25
— Alumium	—	323
— Ammon.	—	150
— Ammon. arſenikgeſchw.		401
— Antimon	—	426
— Arſenik rothes	—	394
— — gelbes	—	396
— — hellgelbes	—	400
— Baryum	—	240
— Blauſäure	I.	560
(Nachtr.)	II.	88
— Blei	—	592

	Bd.	S.
Schwefel-Boron	I.	355
— Kalcium	II.	269
— — arſenikgeſchw.	—	402
— Cerium	—	462
— Chlorid	I.	324
(Nachtr.)	II.	19
— Eiſen	—	517
— Eſſigſäure	I.	546
— Jodid	—	325
— Kadmium	II.	566
— Kalium	—	192
— — arſenikgeſchwef.	—	402
— Kohlenſtoff	I.	390
(Nachtr.)	II.	25. 58
— Kupfer	—	623
— Kyanſäure	I.	560
— Leber	II.	194
— Lithium	—	223
— Magneſium	—	285
— Mangan	—	444
— Molybdän	—	354
— Naphthalinſäure	—	82
— Nickel	—	660
— Ölſäure	I.	546
— Platin	II.	756
— Queckſilber	—	674
— Rubin	—	394
— Salze	—	4
Schwefelichte Säure	I.	307
Schwefelſäure	—	296
(Nachtr.)	II.	43
Schwefelſenfſäure	I.	579
(Nachtr.)	II.	88
— Silber	—	709
— Silicium	—	303
— Stickſtoff	I.	323

	Bd.	S.
Schwefel-Strontium	II.	245
— Uran	—	470
— Waſſerſtoff	I.	316
(Nachtr.)	II.	19
— waſſerſtoffichte Säure	I.	321
— Weinſäure	—	545
(Nachtr.)	II.	62. 82
— Weinſteinſäure	I.	547
— Wismuth	II.	548
— Zink	—	560
— Zinn	—	577
Schwererde ſ. Baryt.		
Schwerſpath	—	234
Scillitin	I.	660
Seide	—	490
Seifenſtoff	—	679
(Nachtr.)	II	133
Seignettſalz	—	189
Selen Geſch. Vork.	I.	325
Darſt. Eigenſch.	—	327
(Nachtr.)	II.	19. 46
— Alumium	—	323
— Ammon.	—	152
— Blei	—	593
— Kalium	—	195
— Kyan (Nachtr.)	—	88
Selenichte Säure	—	19. 48
Selenſäure	I.	329
(Nachtr.)	II.	19. 46
Selenwaſſerſtoffſäure	I.	330
Siderochlorainon	—	608
Silber Geſch. Vork.		
Darſt.	II.	701
Eigenſch.	—	704
— Bromid	—	708
— Chlorid	—	706

	Bd.	S.
Silber-Fluorid	II.	709
— Hyperoxyd	—	705
— Jodid	—	708
— Kyanid	—	711
— Legirungen	—	712
Silberoxyd	—	713
— Salze	—	714
— Ammoniak	—	724
— bromſ. chlorſ.	—	718
— eſſigſ.	—	
— hypoſchwefelichtſ.	—	720
— hypoſchwefelſ.	—	719
— jodſ.	—	719
— knallſ.	—	716
— ſalpeterſ.	—	714
— ſelenſ.	—	720
— ſchwefelichtſ.	—	720
— ſchwefelſ.	—	719
Silber-Phosphorid	—	710
— Schwefelkyanid	—	711
— Selenid	—	710
— Sulfurid	—	709
Silicate	—	295
Silicium Geſch. Vork.	—	287
Darſt.	—	288
Eigenſch.	—	290
— Chlorid	—	302
— Eiſen	—	489
— Fluorid	—	302
— Metalle	—	304
Silvinſäure	—	108
Skitodephion	I.	608
Soda ſ. Natron.		
Solanin	—	666
Solanſäure	II.	83
Spargelſäure ſ. Aſpartſäure.		
Spargelſtein	II.	259
Speichelſtoff	I.	484
Spermatin	—	484
Spiauter ſ. Zink.		
Spießglanz ſ. Antimon.		
Spießglanzbutter ſ. Antimonchlorid.		
Spießglanzglas	II.	433
— Safran	—	433
— Schwefelleber	—	430
Stabeiſen	—	484
Stahl	—	481
Stärkmehl	I.	461
(Nachtr.)	II.	72 u. Vorr.
Stärkzucker	I.	453
(Nachtr.)	II.	27. 71
Stearin	I.	635
Stearinſäure	—	645
(Nachtr.)	II.	119
Steinkohlenkampfer	I.	450
Stibium ſ. Antimon.		
Stickſtoff Geſch. Vork.		
Darſtell.	I.	221
Eigenſch.	—	224
(Nachtr.)	II.	16. 29
Stickſtoffkohle	I.	383
Stickſtoffoxydgas	—	238
Stickſtoffgas oxydulirtes		240
(Nachtr.)	II.	17
Stöchiometrie Begr.	I.	52
allgem. Geſetze	—	53
Stöchiometriſche Gew.	II.	15
Strontian	II.	242
Strontianſalze	—	243
— Aluminat	—	311

	Bd.	S.
Strontian arſenichtſ.	II.	388
— arſenikſ.	—	393
— chromſ.	—	371
— kieſelſ.	—	298
— molybdänſ.	—	361
— Platinat	—	752
Strontium	—	241
Suberin	I.	475
— Säure	—	513
Sumpfluft	—	368
Surinamin	—	660
Süßholzzucker	II.	101
Strychnin	I.	667
Strychnochrom	—	606
Tabackkampfer	—	449
Talg	—	635
Talgſeife	II.	216
Talkerde ſ. Magneſia.		
Tanghinin	I.	678
Tannin	—	607
Tanninſäure (Nachtr.)	II.	104
Tantal Geſch. Vork. u. Darſt.	—	339
Eigenſch.	—	340
Tantalſäure	—	341
Tellur Geſch. Vork. Darſt. u. Eigenſch.	—	434
— Metalle	—	438
— Oxyd	—	436
— Waſſerſtoff	—	437
Theer	I.	438
Thein	II.	121
Terminologie chem.	I.	117
Terpentinkampfer	—	447
Thieröl ätheriſches	—	439

	Bd.	S.
Thonerde ſ. Alaunerde.		
Thon-Baryt-Silicat	II.	321
— Eiſen-Silicat	—	322
— Kali-Silicat	—	321
— Kalk-Silicat	—	321
— Lithion-Silicat	—	321
— Magneſia-Silicat	—	321
— Natron-Silicat	—	321
Thorerde, Thorium	II.	Vorr.
Thran	I.	641
— Säure	—	646
Titan Geſch. Vork. u. Eigenſch.	II.	343
und Vorrede.		
— Säure	—	345
Tonkakampfer	—	69
Torfmaterie	I.	615
Traganthſtoff	—	466
Traubenſäure II. Vorrede.		
— Zucker	I.	456
(Nachtr.)	II.	27
Tungſteinmetall ſ. Wolfram.		
Tungſteinſäure ſ. Wolframſäure.		
Ulmin	I.	614
(Nachtr.)	II.	106
Unterharz	I.	628
Unterphosphorichte Säure		346
Unterſalpetrichte Säure	—	237
Unterphosphorſäure	—	343
Unterſchwefelichte Säure		313
Unterſchwelſäure	—	311
Uran Geſch. u. Vork.	II.	463
Darſtell.	—	464
Eigenſch.	—	465

	Bd.	S.
Uranoxyd u. Salze	II.	467
Uranoxydulſalze	—	466
Uran-Sulfür	—	470
Veratrin	I.	661
Vergoldung im Feuer	II.	740
Verwandtſchaft chem.	I.	35
einfache	—	44
doppelte	—	45
ruhende	—	38
Verweſung	—	404
Verwitterung	—	214
Viſcin	I.	472
Vitrioläther	—	427
Vitriolöl, —ſäure	—	296
Vogelbeerſäure	—	530
(Nachtr.)	II.	81
Wachholderkampfer	—	69
Wachs	I.	630
(Nachtr.)	II.	110
— mineraliſches	I.	683
Wahlverwandtſchaft		
einfache	—	44
doppelte	—	45
Wallnußöl	—	641
Wallrath	—	634
Wärme	—	152
(Nachtr.)	II.	5
Waſſer	I.	212
(Nachtr.)	II.	16
— oxydirtes	I.	216
(Nachtr.)	II.	28
— Blei ſ. Molybdän.		
— Glas	—	296
Waſſerſtoff Geſch.		
Vork. u. Darſt.	I.	198
Eigenſch.	—	200
(Nachtr.)	II.	15
Waſſerſtoff-Chlorſäure	I.	263
— Jodſäure	—	280
— Kohle	—	374
— mit Palladium	II.	767
— mit Platin	—	760
— Schwefelſäure	I.	316
— Selenſäure	—	330
— Silicium	II.	302
— Hyperoxyd	I.	216
Weingährung	—	400
Weingeiſt	—	414
Weinöl	—	432
(Nachtr.)	II.	23. 62
— Schwefelſäure	I.	545
Weinſtein	II.	187
— äther	I.	435
— ſalz	II.	176
— vitrioliſirter	—	179
— ſäure	I.	518
(Nachtr.)	II.	79
Weltersbitter	I.	587
Wetter ſchlagende	—	368
Wismuth Geſch. Vork.		
Eigenſch.	II.	543
— Chlorid	—	547
— Jodid	—	548
— Legirungen	—	549
— Oxyd	—	544
— Salze	—	545
— Sulfurid	—	548
Witherit	—	235

	Bd.	S.
Wolfram Geſch. Vork. u. Darſtell.	II.	348
Eigenſch.	—	349
— Säure	—	350
Wooz	—	482
Xanticoxyd	I.	688
Xanthin	II.	98
Xanthogenſäure	I.	392
Yttererde	II.	333
— Salze	—	335
Yttrium	—	332
Zanthopikrit	—	130
Zeichen chemiſche	I.	130
Zein	—	479
Zieger	—	487
Zink Geſch. Vork. u. Darſtell.	II.	551
Eigenſch.	—	553
— Aluminat	—	311
— Chlorid, Bromid	—	559
— Fluorid, Jodid	—	560
— Kyanid	—	561
— Legirungen	—	561
Zinkoxyd	—	554
— Salze	—	555
— Sulfurid	—	560
Zinkvitriol	II.	556
Zinn Geſch. Vork. u. Darſt.	—	567
Eigenſch.	—	568
— Butter	—	574
— Chlorid	—	575
— Chlorür	—	574
— Legirungen	—	581
— Oxyd	—	572
Zinnoxyd mit Alkalien	—	573
Zinnoxydſalze	—	573
Zinnoxydul	—	569
— Salze	—	570
— mit Alkalien	—	572
Zinn-Phosphür	—	580
— Salmiak	—	575
— Selenid	—	580
— Sulfurid	—	578
— Sulfür	—	577
Zinnober	—	675
Zirkonerde	—	329
— Salze	—	331
Zirkonium	—	328
Zitronenäther	I.	435
Zucker	—	452
(Nachtr.)	II.	26. 71
Zuminſäure	—	84
Zymom	I.	477

Druckfehler.

Im erſten Bande.

Seite	Zeile	
Seite 2	Zeile	2 u. 3 v. u. ſtatt „ leſe =
„ 57	„	10 v. u. ſt. oa l. ox.
„ 61	„	10 v. o. ſt. organiſche l. unorganiſche
„ 65	„	6 v. o. ſt. heißen l. heißen chemiſche Proceſſe, und die künſtlichen Anregungen deſſelben nennen wir
„ 91	„	17 v. o. ſt. erreicht l. erregt
„ 109	„	3 v. u. ſt. oder l. und
„ 114	„	11 v. o. ſt. 31 l. 39
„ 116	„	4 v. o. ſt. Arſenik-Molybdän l. Arſenik, Molybdän
„ 122	„	6 v. o. ſt. Ferrosum u. Ferricum l. ferrosum ferricum
„ 123	„	8 v. o. ſt. es as l. es in as
„ 134	„	11 v. u. ſt. Biſchoff l. Biſchof
„ 135	„	14 v. u. ſt. Pl l. Pb
„ 144	„	15 v. u. ſt. Beä l. Ber
„ 150	„	12 v. o. ſt. den l. dem
„ 167	„	12 v. o. ſt. getrennten l. getrenntem
„ 172	„	10 v. o. ſt. Stoff l. Sauerſtoff
„ 181	„	13 v. o. ſt. E l. — E
„ 181	„	6 v. u. ſt. — EE l. ± EE
„ 189	„	11 v. o. ſt. + EE l. ± EE
„ 197	„	5 v. o. ſt. Ehrmanniſche l. Ermaniſche

Seite 199 Zeile 3 v. u. ſt. Alko l. Alko-

= 199 = 4 v. u. ſt. ſo l. ſoll.

= 201 = 11 v. o. ſt. Ehrmanniſche l. Ermaniſche

= 212 = 3 v. o. ſt. H l. Ḧ

= 213 = 9 v. o. ſt. die l. die meiſten

= 240 = 4 v. u. ſt. Luftgas l. Luſtgas

= 242 = 14 v. o. ſt. ſüslich l. ſüßlich

= 247 = 2 v. o. ſt. Mann l. Man

= 247 = 4 v. u. ſt. ſilberweiſen l. ſilberweißen

= 253 = 9 v. u. ſt. Mangon l. Mangan

= 263 = 13 v. o. ſt. Ċl l. Cl

= 275 = 5 v. u. ſt. Hydrijodſäure l. Hydrojodſäure

= 281 = 12 v. o. ſt. Aetzkalk l. ätz. Kalk

= 285 = 13 v. o. ſt. Wagnerits (l. Wagnerits, des flußſ-

= 285 = 14 v. o. ſt. Ceriums) und l. Ceriums und

= 286 = 2 v. o. ſt. Amſtère l. Ambère

= 295 = 15 v. o. ſt. lößen l. löſen

= 296 = 3 v. o. ſt. 301,16 l. 501,16

= 298 = 7 v. u. ſt. gewhält l. gewählt

= 310 = 5 v. o. ſt. Clonet l. Clouet

= 310 = 8 v. u. ſt. ſchwefelſauren l. ſchwefelichtſauren

= 311 = 2 v. u. ſt. Walter l. Welter

= 315 = 13 v. u. ſt. ausflößlich l. auflöslich

= 331 = 8 v. u. ſt. Knochen l. Körpern

= 342 = 8 v. o. ſt. Metalloxyde l. Metalloide

= 344 = 18 v. o. ſt. Phosphorſaure l. Hypophosphorſ.

= 350 = 1 v. o. ſt. H l. Cl

= 357 = 14 v. o. ſt. Säuren Kohlenſ. l. Säuren — Kohlenſ.

= 357 = 15 v. o. ſt. ausgenommen, l. ausgenommen —

= 363 = 15 v. u. ſt. Chloraden l. Chloraten

= 367 = 14 v. o. ſt. 50 l. 1/50

Seite	370	Zeile	1 v. u.	ſt. 1,0000	l. 100,00
=	376	=	10 u. 28 v. o.	ſt. Phosphore	l. Pyrophore
=	379	=	9 ſt. v. o.	ſt. ſchwefelſaures	l. ſchwefelicht-ſaures
=	384	=	6 v. o.	ſt. Pyrophon	l. Pyrophor
=	386	=	8 v. u.	ſt. Säure	ſ. Säuren
=	391	=	1 v. u.	ſt. Waſſer-ſtoff	l. Waſſerſtoff
=	395	=	6 v. o.	ſt. Beſteben	l. Beſtehen
=	408	=	12 v. o.	ſt. Vorrlage	l. Vorlage
=	414	=	14 v. o.	ſt. Pfleg-	l. Phleg-
=	415	=	8 v. o.	ſt. 50	l. 85
=	417	=	14 v. o.	ſt. alkaliſche	l. alkoholiſche
=	418	=	14 v. u.	ſt. ſtärker	l. ſtärkern
=	420	=	7 v. o.	ſt. lehrt	l. gelehrt
=	434	=	5 v. o.	ſt. abſoluten	l. abſolutem
=	461	=	10 v. o.	ſt. Safte	l. Schafte
=	464	=	11 v. u.	ſt. Polygala, Senega	l. Polygala Senega
=	—	=	— v. u.	ſt. Angelica, Archangelica	l. Angelica Archangelica
=	475	=	8 v. u.	ſt. Stickſtoffgummi	l. Pektisſäure
=	482	=	7 v. u.	ſt. ohen	l. oben
=	491	=	12 v. o.	ſt. Halleborinſäure	l. Helleborinſäure
=	—	=	18 v. o.	ſt. Kramerinſäure	l. Krameriaſäure
=	495	=	2 v. u.	ſt. kein	l. ein
=	—	=	5 v. u.	ſt. zerſetzhar	l. zerſetzbar
=	—	=	12 v. u.	ſt. auflößliche	l. auflösliche
=	507	=	2 v. o.	ſt. Bouillon, La-	l. Bouillon-La-
=	508	=	4 v. u.	ſt. moronilicum	l. moroxilicum
=	539	=	2 v. u.	ſt. Pechier	l. Peſchier
=	540	=	4 v. o.	ſt. Conogninſäure	ſ. Coccogninſäure
=	560	=	3 v. u.	ſt. ätzenden	l. ätzendem
=	568	=	14 v. u.	ſt. eiſenblauſaures	l. blauſaures
=	569	=	6 v. o.	ſt. Alkaloid	l. Metalloid

Seite 576 Zeile 1 v. o. ſt. auf l. aus
» 578 » 5 v. o. ſt. Benzoeharnſäure l. Benzoeſäure
» 582 » 14 v. o. ſt. ſtärker l. ſchwächer
» 587 » 10 v. u. ſt. P l. O
» 621 » 9 v. u. ſt. hostilis l. hastilis
» 631 » 16 v. u. ſt. 9,69 l. 969
» 637 » 2 v. o. ſt. Waſſer l. Wachs
» 640 » 1 v. u. ſt. wi l. wie
» 648 » 5 v. o. ſt. 0) l. 9)
» 655 » 9 v. u. ſt. Caliſayn l. Caliſaya.

Im zweiten Bande.

Während des Druckes dieſes Bandes ſind die ſtöchiometriſchen Verhältniſſe einiger Elemente von Berzelius neu ausgemittelt oder berichtiget worden, daher ſind S. 15 in der Tabelle folgende Abänderungen und Zuſätze zu machen.

1 Äquivalent Brom (Br.) wiegt 489,15; dieß wurde aus der Analyſe des Bromſilbers und unter der Vorausſetzung berechnet, daß die einfachen Bromide nach der Analogie der Chloride und Jodide ein Doppeläquivalent Brom enthalten.

1 Äq. Jod (J) = 768,78
1 » Iridium (Ir) = 1233,26
1 » Osmium (Os) = 1244,21
1 » Palladium (Pa) = 665,84
1 » Platin (Pt) = 1233,26
1 » Rhodium (Rh) = 651,40
1 » Titan (Ti) = 303,686.

Ferner iſt noch zu verbeſſern:

Seite 23 Zeile 9 v. u. ſt.

1 Äq. C = 76,437	lies	2 Äq. C = 152,875
1 „ N = 88,518	—	2 „ N = 177,036
164,955		329,911

„ 28 „ 2 v. o. ſt. H l. $\underline{\mathrm{H}}$

„ 74 iſt die Seitenzahl zu berichtigen.

„ 111 „ 13 v. o. ſt. Marzarin l. Margarin

„ 173 „ 17 v. o. ſt. Kalium l. Kalium.

„ 185 „ 15 v. o. ſt. $\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{l}$ l. $\underline{\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{l}}$

„ 395 „ 13 v. o. ſt. O l. S

„ 534 „ 8 v. o. ſt. da bei l. da ſich bei

„ 545 „ 16 v. o. ſt. $\underline{\ddot{\mathrm{N}}}$ 17,5 $\underline{\dot{\mathrm{H}}}$ l. $\underline{\ddot{\mathrm{N}}}$ + 17,5 $\underline{\dot{\mathrm{H}}}$

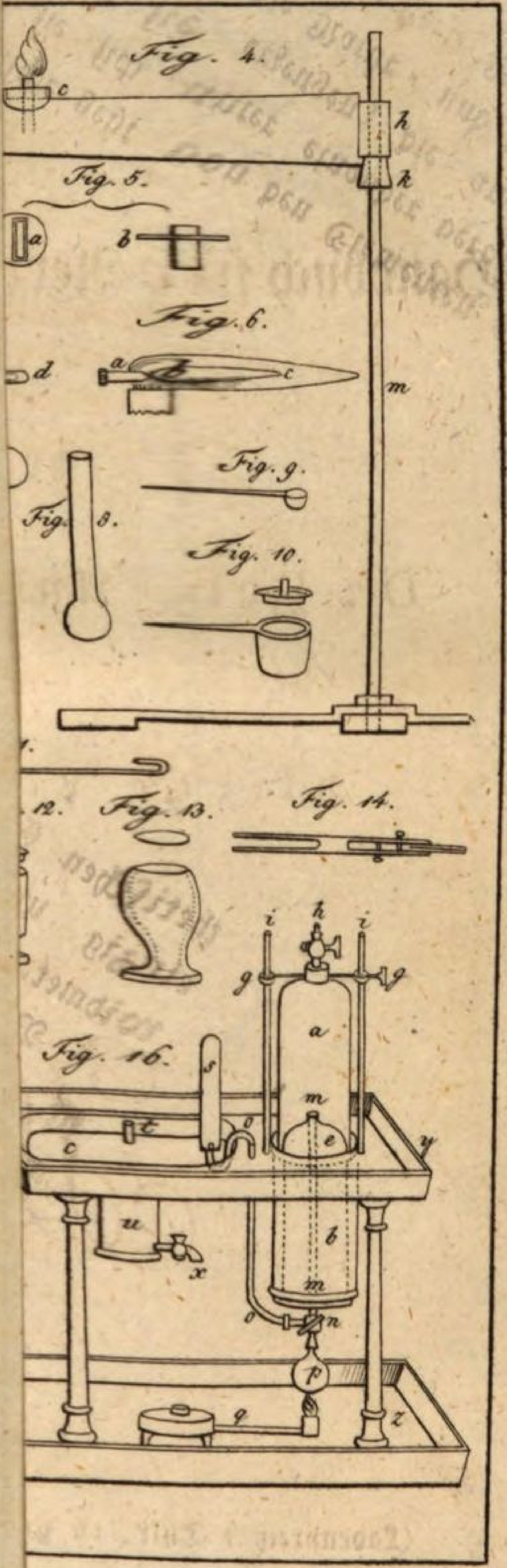
„ — „ 17 v. o. ſt. $\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\ddot{\mathrm{N}}^3$ l. $\underline{\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}}$ $\underline{\ddot{\mathrm{N}}}^3$

„ — „ 25 v. o. ſt. unaufhörliches l. unauflösliches

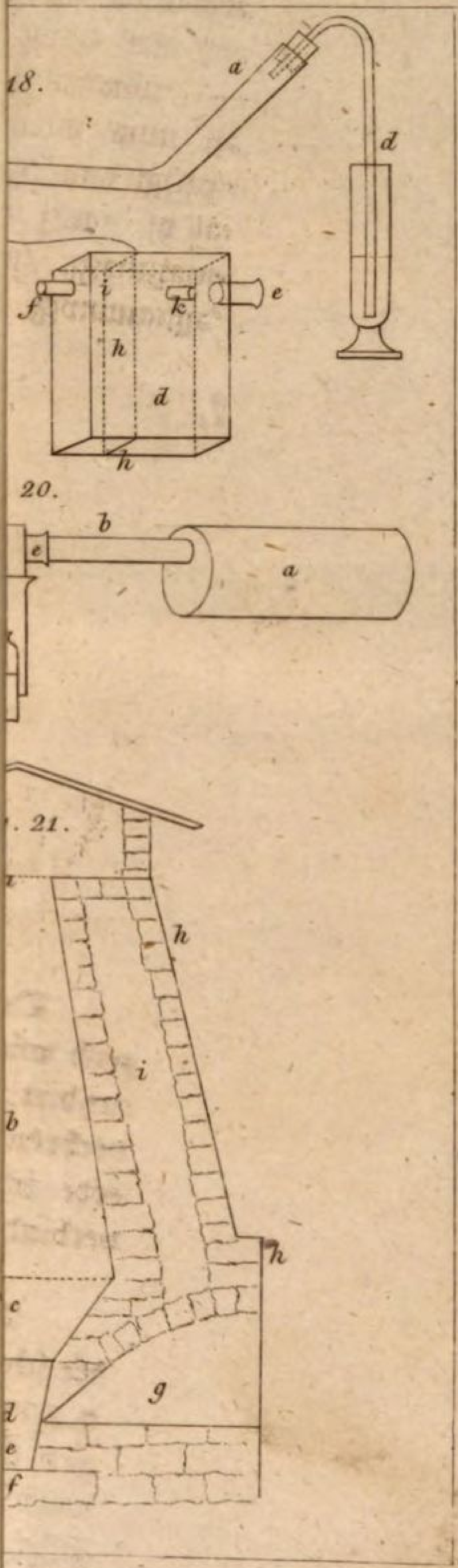
„ 546 „ 1 v. o. ſt. $\dot{\mathrm{H}}$ l. $\underline{\dot{\mathrm{H}}}$

„ 576 „ 9 v. u. ſt. Zink l. Zinn.

Chemie Tab: I.



Chemie Tab. II.



R

(2.7)

N. Schwei

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Buchner, Johann Andreas, / Richard, Achille / Glocker, Ernst Friedrich

Grundriß der Chemie

Bd.: 2

Nürnberg (1830)

M.med. 167 p-3,2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10285972-3